

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6847956号  
(P6847956)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月5日(2021.3.5)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 79/02	(2006.01) C08L 79/02
C08L 33/00	(2006.01) C08L 33/00
C09J 4/06	(2006.01) C09J 4/06
C09J 179/02	(2006.01) C09J 179/02
C09J 11/06	(2006.01) C09J 11/06

請求項の数 3 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-532584 (P2018-532584)
(86) (22) 出願日	平成28年12月13日 (2016.12.13)
(65) 公表番号	特表2019-501257 (P2019-501257A)
(43) 公表日	平成31年1月17日 (2019.1.17)
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/066333
(87) 國際公開番号	W02017/112457
(87) 國際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)
審査請求日	令和1年12月10日 (2019.12.10)
(31) 優先権主張番号	62/270,768
(32) 優先日	平成27年12月22日 (2015.12.22)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国 ミネソタ 55144 セント ポール, ハドソン ロード 25 O 1, スリーエム センター
(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100157185 弁理士 吉野 亮平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オキサレートエステルーポリアミン熱硬化性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a ) オキサルアミド含有化合物及び式(I V)の化合物を含む第1成分であって、前記オキサルアミド含有化合物が少なくとも2個の式： - N R<sup>5</sup> - (C O) - (C O) - O R<sup>4</sup> の基を有し、式： - N R<sup>5</sup> - (C O) - (C O) - O R<sup>4</sup> の前記基が、第1アミン成分と式(I V)の化合物との反応生成物であり、

前記第1アミン成分が、少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有し、

前記オキサルアミド含有化合物が、シロキサンセグメントを含まず、

式(I V)の前記化合物が、

式： R<sup>4</sup> O - (C O) - (C O) - O R<sup>4</sup>  
(I V)

[上記式中、各 R<sup>4</sup> は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールであり、各 R<sup>5</sup> は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]

の式の化合物である、第1成分と、

b ) (i) 3個を上回る一級アミノ基、又は(ii)少なくとも3個の一級アミノ基、及び複数個の二級アミノ基を有する第2アミン成分であって、

10

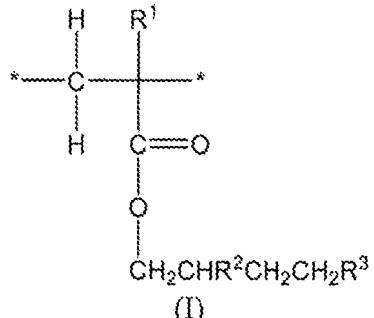
20

炭素骨格を有するポリマー材料又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料であり、

600～100,000ダルトンの数平均分子量( $M_n$ )を有するポリエチレンイミン  
、又は

式(I)：

【化1】



10

[式中、各  $R^1$  は独立して水素又はメチルであり、各  $R^2$  及び  $R^3$  は、独立して 4～14 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキルである。]

の、少なくとも 80 重量% の複数の第 1 モノマー単位、及び一級アミノ基を有する少なくとも 3 個のモノマー単位を含む、ポリマー B

を含む第 2 アミン成分を含む、第 2 成分と、を含む、2 成分型反応性組成物。

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載の 2 成分型反応性組成物を含有する複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスであって、前記第 1 成分が前記複数のチャンバを有する混合及び／又は前記供給デバイスの第 1 チャンバ内に存在し、前記第 2 成分が前記複数のチャンバを有する混合及び／又は前記供給デバイスの第 2 チャンバ内に存在する、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイス。

【請求項 3】

ポリマー材料の調製方法であって、

請求項 1 に記載の 2 成分型反応性組成物を準備することと、

前記第 1 成分及び前記第 2 成分を、前記第 1 成分及び前記第 2 成分が反応し、ポリマー材料を形成するのに有効な条件下にて組み合わせることと、を含む方法。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015年12月22日に出願された米国特許仮出願第 62/270768 号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が本明細書に参照により組み込まれる。

【0002】

ポリマーは、コーティング産業において、接着剤、シーラント、透明塗料、粉体塗料及び低接着性裏材等の多数の用途のため、広範にわたって研究されてきた。ポリマー骨格を適切に選択することにより、ポリマーを多様な表面に適用することができる。熱硬化性組成物は、多様なこれらの用途向けにコーティング及び／又は接着剤として使用されてきたが、多くの既知の熱硬化性組成物は、これらの用途の少なくともいくつか向けの、望ましい特性を欠く。例えば、多くの熱硬化性組成物は溶媒を必要とするため、かかる組成物の皮膚又は組織接着剤等の用途向けの使用は、望ましくないものとなる。

40

【0003】

医療用縫合のための局所皮膚接着剤の使用は、発展し続けている。縫合糸及びステープル等の従来の縫合技術と比較して、局所皮膚接着剤は、医療専門家に潜在的利点を提供する。局所皮膚接着剤を使用することの例示的利点としては、切開部又は裂傷を閉じるのに

50

要する時間を短縮する可能性及び皮膚外傷を減らし、改善された外観をもたらすことが挙げられる。

#### 【0004】

現行の皮膚接着剤製品は、典型的には、シアノアクリレート系接着剤である。シアノアクリレート系皮膚接着剤製品は、概して液体モノマーからなり、溶媒を含有せず、更に適用の前に混合を必要としない。シアノアクリレートモノマーは、求核剤（例えば、ヒドロキサイドイオン）の存在下において重合可能であり、重合は、酸素によって阻害されない。重合速度は、多数の因子に基づき変化し得る。例えば、因子としては環境の含水率及び皮膚の特性（例えば、皮膚の求核剤含有率）が挙げられる。重合速度は、概してシアノアクリレート系接着剤の、追加の求核剤（アミン等）への暴露によって加速され得る。シアノアクリレート系接着剤は、高引張強度及び高剪断強度を有する材料をもたらし得るが、弾性及び可撓性の不足により、シアノアクリレート系接着剤の使用は、事実上、高張力下にない切開部への適用に制限されてきた。外科手術でのシアノアクリレート系接着剤の使用は、また変動する硬化時間及び高コストにより制限されてきた。10

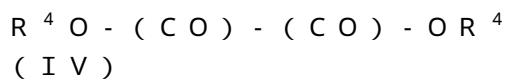
#### 【0005】

迅速に硬化する熱硬化性接着剤、特に、最低限しか、又は全く、溶媒を伴わずに配合することができる接着剤に対する需要が引き続き存在する。

#### 【発明の概要】

#### 【0006】

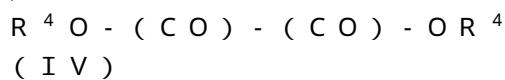
一態様では、本開示は、以下のものを含む成分の反応生成物を含む、ポリマー材料を提供する。すなわち、ポリマー材料は、a) 少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有する第1アミン成分（ただし、第1アミン成分はシリコーンジアミンではない）と、b) (i) 3個を上回る一級アミノ基、又は(ii) 少なくとも3個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する第2アミン成分であって、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である、第2アミン成分と、c) 式（IV）：20



[式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の化合物と、を含む。なお、ポリマー材料は、式：-NR<sup>5</sup>- (CO)- (CO)-NR<sup>5</sup>- [式中、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]のオキサルアミド結合を架橋鎖中に有する、架橋ポリオキサルアミドであり、第1アミン成分の一級及び/又は二級アミン並びに第2アミン成分の一級アミンの総量の、オキサレートエステルに対する当量重量比は、0.8~1.2の範囲にある。本開示はまた、本明細書に記載のポリマー材料を含む接着剤組成物を提供する。30

#### 【0007】

別の態様では、本開示は、以下のものを含む2成分形反応性組成物を提供する。すなわち、組成物は、まずa) オキサルアミド含有化合物及び式（IV）の化合物を含む第1成分を含む。オキサルアミド含有化合物は少なくとも2個の式：-NR<sup>5</sup>- (CO)- (CO)-OR<sup>4</sup> [式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールであり、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の、基を有する。なお、式：-NR<sup>5</sup>- (CO)- (CO)-OR<sup>4</sup> の基は、第1アミン成分と式（IV）の化合物との反応生成物であり、第1アミン成分は、少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有し、オキサルアミド含有化合物はシロキサンセグメントを含まず、式（IV）の化合物は、



40

50

[式中、各 R<sup>4</sup> は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。] の式の化合物である。更に組成物は、b) (i) 3 個を上回る一級アミノ基、又は (ii) 少なくとも 3 個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する第 2 アミン成分であって、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である、第 2 アミン成分を含む、第 2 成分を含む。いくつかの実施形態では、第 1 成分は、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスの第 1 チャンバ内に存在し、第 2 成分は、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスの第 2 チャンバ内に存在する。

#### 【0008】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載の 2 成分形反応性組成物を含有する複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスであって、第 1 成分が、そのデバイスの第 1 チャンバ内に存在し、第 2 成分が、そのデバイスの第 2 チャンバ内に存在する、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスを提供する。

#### 【0009】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載の 2 成分形反応性組成物を準備することと、第 1 成分及び第 2 成分を、第 1 成分及び第 2 成分が反応しポリマー材料を形成するのに有効な条件下にて組み合わせることと、を含む、ポリマー材料の調製方法を提供する。

#### 【0010】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載の方法により調製可能なポリマー材料を提供する。いくつかの実施形態では、ポリマー材料を、本明細書に記載の方法により調製する。

#### 【0011】

用語「含む (comprises)」、及びその変化形は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲において現れる場合、限定的な意味を有さない。かかる用語は、記載の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を包含することを意味するが、いかなる他の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群も排除することを意味しないものと理解されよう。「からなる (consisting of)」は、この語句「からなる」に続くあらゆるものを包含し、これらに限定されることを意味する。従って、用語「からなる (consisting of)」は、列挙された要素が必要、又は必須であり、他の要素は存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」とは、その語句に続いて列挙されたあらゆる要素を含み、かつ、列挙された要素に関して本開示で指定された活性又は作用を阻害又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。従って、語句「から本質的になる」とは、列挙された要素が、必要又は必須のものであるが、他の要素は任意により、列挙された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて、存在してもしまなくてよいことを示す。

#### 【0012】

「好ましい」及び「好ましくは」という言葉は、特定の状況下で特定の利益を提供することが可能な、本開示の実施形態を指す。しかしながら、同じ又は他の状況下で他の実施形態が好ましい場合もある。更には、1つ又は複数の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

#### 【0013】

本出願では、「a」、「an」、及び「the」等の用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、例示のために具体例の使用が可能な、一般的な部類を含むことを意図するものである。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも 1 つの (at least one)」と互換的に使用される。

#### 【0014】

列挙が後続する「～のうちの少なくとも 1 つ」及び「～のうちの少なくとも 1 つを含む」という語句は、列挙内の項目のうちのいずれか 1 つ、及び、列挙内の 2 つ以上の項目のいずれかの組み合わせを指す。

10

20

30

40

50

**【0015】**

本明細書で使用する場合、用語「又は」は、内容がそうでない旨を特に明示しない限り、概して「及び／又は」を含む通常の意味で使用される。

**【0016】**

用語「及び／又は」は、列挙された要素のうちの1つ若しくは全て、又は列挙された要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

**【0017】**

また、本明細書では、全ての数字が用語「約」によって修飾され、特定の場合では、用語「厳密に」によって修飾されるとする。本明細書において、測定された量に関連して使用するとき、用語「約 (about)」は、測定をし、測定の対象物及び使用した測定装置の精度と同等の水準の注意を行った当業者によって予測される、測定量における変動を指す。また、本明細書において、測定された量に関連して使用するとき、用語「およそ (approximately)」は、測定をし、測定の対象物及び使用した測定装置の精度と同等の水準の注意を行った当業者によって予測される、測定量における変動を指す。10

**【0018】**

また、本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数及びその端点を含むものである（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等を含む）。

**【0019】**

ある基が本明細書に記載のある式中に2回以上存在するとき、各基は、具体的記載の有無にかかわらず、「独立に」選択される。例えば、式中に2個以上のR基が存在するとき、各R基は独立に選択される。更に、これらの基に含まれる下位基も独立に選択される。20

**【0020】**

用語「アルケニル」とは、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を備えた炭化水素であるアルケンの基である、一価の基を意味する。アルケニルは、直鎖、分岐鎖、環又はそれらの組み合わせであり得、典型的には2～20個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニルは、2～18個、2～12個、2～10個、4～10個、4～8個、2～8個、2～6個、又は2～4個の炭素原子を含有する。例示的アルケニル基としては、エテニル、n-プロペニル、及びn-ブテニルが挙げられる。

**【0021】**

用語「アルキル」は、飽和炭化水素であるアルカンの基である一価の基を指す。アルキルは、直鎖状、分岐状、環式、又はこれらの組み合わせであってよく、典型的には、1～20個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキル基は、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個、又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びエチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。30

**【0022】**

用語「置換アルキル」はハロ、ハロアルキル、アルコキシ、複素原子又はアルコキシカルボニルで置換されたアルキルを意味する。40

**【0023】**

用語「アルキレン」とは、アルカンの基である二価の基を意味する。アルキレンは、直鎖、分岐鎖、環又はこれらの組み合わせであることが可能である。アルキレンは、多くの場合、1～20個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキレンは、1～18個、1～12個、1～10個、1～8個、1～6個又は1～4個の炭素原子を含有する。アルキレンのラジカル中心 (radical centers) は、同一の炭素原子（すなわち、アルキリデン）にあってもよく、あるいは異なる炭素原子にあってもよい。

**【0024】**

用語「アルコキシ」は、式-O-Rの一価の基を意味し、式中、Rはアルキル基である。

**【0025】**

10

20

30

40

50

用語「アルコキシカルボニル」は、式 - (CO)ORの一価の基を意味し、式中、Rはアルキル基であると共に、(CO)は、炭素が二重結合で酸素に結合した、カルボニル基を意味する。

**【0026】**

用語「アラルキル」は、式 - Ra-Arの一価の基を意味し、式中、Raはアルキレンであり、Arはアリール基である。すなわち、アラルキルは、アリールで置換されたアルキルである。

**【0027】**

用語「置換アラルキル」はハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、複素原子又はアルコキシカルボニルで置換されたアラルキルを意味する。

10

**【0028】**

用語「アリール」とは、芳香族かつ炭素環式である一価の基を意味する。アリールは、芳香環に結合又は縮合した1~5個の環を有することができる。他の環構造は、芳香族、非芳香族、又はこれらの組み合わせであり得る。アリール基の例としては、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、アントリル、ナフチル、アセナフチル、アントラキノニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、及びフルオレニルが挙げられるが、これらに限定されない。

**【0029】**

用語「置換アリール」は、ハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、複素原子又はアルコキシカルボニルで置換されたアリールを意味する。

20

**【0030】**

用語「カルボニル」は、式 - (CO) - の二価の基を意味し、式中、炭素原子は二重結合で酸素原子に結合している。

**【0031】**

用語「ハロ」は、フルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨードを意味する。

**【0032】**

用語「ハロアルキル」は、ハロにより置換された、少なくとも1個の水素原子を有するアルキルを意味する。いくつかのハロアルキル基は、フルオロアルキル基、クロロアルキル基又はブロモアルキル基である。

30

**【0033】**

本明細書で使用するとき、用語「室温」は、20 ~ 25 の温度又はより多くの場合、21 の温度を意味する。

**【0034】**

本開示の上記の概要は、開示される各実施形態、又は本開示の全ての実施の記載を意図するものではない。以下の明細書は、例示的な実施形態をより具体的に例示するものである。本出願を通していくつかの箇所において、実施例の一覧によって指針が提示されるが、それらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列挙は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

**【発明を実施するための形態】**

40

**【0035】**

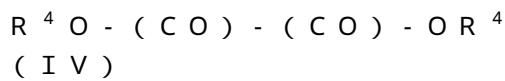
本明細書では、ポリアミンとオキサレートエステルとの反応から形成された、迅速に硬化する熱硬化性ポリアミドを開示する。ある実施形態では、ポリアミン成分と共に、短鎖及び長鎖アミン（例えば、ジアミン又はトリアミン）の組み合わせを使用して、軟らかく粘着性の材料から強靭で革状の材料まで変化し得る、幅広い特性を有した架橋ポリマー材料を調製することができる。これらのポリマー材料は、コーティング及び接着剤としての様々な使用があり得る。

**【0036】**

一態様では、本開示は、以下のものを含む成分の反応生成物を含む、ポリマー材料を提供する。すなわち、成分は、a)少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミ

50

ノ基又はこれらの混合物を有する第1アミン成分(ただし、第1アミン成分はシリコーンジアミンではない)と、b)(i)3個を上回る一級アミノ基、又は(iii)少なくとも3個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する第2アミン成分であって、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である、第2アミン成分と、c)式(IV):



[式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の化合物と、を含む。なお、ポリマー材料は、式: -NR<sup>5</sup>- (CO) - (CO) - NR<sup>5</sup>- [式中、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]のオキサルアミド結合を架橋鎖中に有する、架橋ポリオキサルアミドであり、第1アミン成分の一級及び/又は二級アミン並びに第2アミン成分の一級アミンの総量の、オキサレートエステルに対する当量重量比(equivalent weight ratio)は、0.8~1.2の範囲にある。本開示はまた、本明細書に記載のポリマー材料を含む接着剤組成物を提供する。

#### 【0037】

##### 第1アミン成分

本明細書にて開示するポリマー材料は、少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有する第1アミン成分(ただし、第1アミン成分はシリコーンジアミンではない)を含む。第1アミン成分は、任意に、1個以上の三級アミノ基を更に含むことができる。第1アミン成分としては、1種以上の、C2~C48又はより高級な、直鎖状又は環式アミン(例えば、ジアミン、トリアミン、オリゴマー及び/又はポリマージアミン並びにオリゴマー及び/又はポリマートリアミン)であって、複素原子を任意に含み得るものを持げることができる。第1アミン成分の量を、第1アミン成分の一級及び/又は二級アミン並びに第2アミン成分の一級アミンの総量の、オキサレートエステルに対する当量重量比が、0.8~1.2の範囲となるよう選択することができる。

#### 【0038】

ある実施形態では、第1アミン成分としては、1種以上の短鎖(例えば、C2~C16)アミン、1種以上の長鎖(例えば、C17~C48又はより高級な)アミン、又は短鎖(例えば、C2~C16)及び長鎖(例えば、C17~C48又はより高級な)アミンの混合物を持げることができる。ある実施形態では、短鎖アミン(例えば、ジアミン又はトリアミン)は、結晶性及び水素結合能をポリマー組成物に付与するハードセグメントとして機能することができる。ある実施形態では、長鎖アミン(例えば、ジアミン又はトリアミン)は、増大した強靭性、増大した可撓性及び増大した疎水性をポリマー材料に付与することができる。ある用途では、局部皮膚接着剤として使用する際に、水性流体、例えば、血液等の体液の存在下で、膨潤することを防ぐため、疎水性を増大させることは有利であり得る。

#### 【0039】

第1アミン成分が1種以上の短鎖アミンを含む実施形態では、多様な短鎖(例えば、C2~C16)アミンが使用可能である。例示的短鎖アミンとしては、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、m-及びp-キシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ピペラジン、イソホロソニアミン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、トリス(2-アミノエチル)アミン、3,3-ジアミノジプロピルエーテル、1,13-ジアミノ-4,7,10-トリオキサトリデカン、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンジメチルアミン(TCDジアミンの商標名にてOxe a(Dallas, TX)から入手可能)4,4

10

20

30

40

50

- オキシビス(アミノメチル)ベンゼン、2-メチルピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、4,4'-トリメチレンジピペリジン、ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノエチル)ベンゼン、メチレンジアニリン、フェニレンジアミン、ジアミノナフタレン、トルエンジアミン、3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、2,2'-ジアミノジエチルエーテル、4,4'-オキシビス-(アミノメチル)ベンゼン、2,5-ビス(アミノメチル)チオフェン、オキシジアニリン、JEFFAMINE RFD-270 及びJEFFAMINE T-403 (Huntsman (the Woodlands, TX) から入手可能) 等のポリエーテルアミン及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0040】

10

ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の、総アミン含有量の0~30当量%は、1種以上の短鎖アミンを含む。

## 【0041】

第1アミン成分が1種以上の長鎖アミンを含む実施形態では、多様な長鎖(例えば、C17~C48又はより高級な)アミンが使用可能である。ある実施形態では、長鎖アミンとして、高度に分岐したC36ジアミンの混合物を挙げることができる。例示的長鎖アミンとしては、ダイマー酸(トール油から誘導されたもの等の不飽和脂肪酸を二量化して調製したジカルボン酸)から誘導されたダイマージアミンが挙げられるが、これらに限定されない。ダイマージアミンは、例えば、ダイマー酸から、ダイマー酸をアンモニア又はアミンと反応させ、その後得られたアミドを還元することによって調製可能である。例示的ダイマージアミンとしては、例えば、PRIAMINEの商標名にてCrodal Inc. (Edison, NJ) から入手可能なものが挙げられる。他の例示的長鎖アミンとしては、JEFFAMINE D, T 及びEDシリーズのアミン(Huntsman (The Woodlands, TX) から得られる)等のポリエーテルポリアミンが挙げられる。

20

## 【0042】

ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、0当量%又は少なくとも5当量%は、1種以上の長鎖アミンを含む。ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、最大で50当量%又は最大で40当量%は、1種以上の長鎖アミンを含む。ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、0当量パーセント~50当量パーセントの範囲、又は5当量パーセント~40当量パーセントの範囲は、1種以上の長鎖アミンを含む。

30

## 【0043】

## 第2アミン成分

本明細書にて開示するポリマー材料は、(i) 3個を上回る一級アミノ基、又は(ii)少なくとも3個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する、第2アミン成分を含む。第2アミン成分は、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である。本明細書にて開示するポリマー材料は、1種の化合物を第2アミン成分として含むことができる。又は、いくつかの実施形態では、本明細書にて開示するポリマー材料は、2種以上の化合物の混合物を、第2アミン成分として含んでもよい。第2アミン成分の選択において重要な観点は、構成成分の全てが反応すると、最終ポリマー材料が架橋又は熱硬化するよう、複数のアミン官能性を付与することである。

40

## 【0044】

多様な化合物を、第2アミン成分として使用することが可能である。第2アミン成分として有用な1種の例示的化合物は、ポリエチレンイミンである。

## 【0045】

ある実施形態では、ポリエチレンイミンは、1,000~2,000,000ダルトンの重量平均分子量( $M_w$ )を有することができる。

50

## 【0046】

ある実施形態では、ポリエチレンイミンは、少なくとも600ダルトン、少なくとも1,200ダルトン又は少なくとも10,000ダルトンの数平均分子量( $M_n$ )を有することができる。ある実施形態では、ポリエチレンイミンは、最大で100,000ダルトン又は最大で70,000ダルトンの数平均分子量( $M_n$ )を有することができる。ある実施形態では、ポリエチレンイミンは、600~100,000ダルトンの範囲の、1,200~100,000ダルトンの範囲の、又は10,000ダルトン~70,000ダルトンの範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有することができる。

## 【0047】

ある実施形態では、高分子量ポリエチレンイミンを使用する際に、水又はアルコール(10  
例えば、エタノール)等の溶媒又は希釈剤を使用することが有利であり得る。

## 【0048】

ある実施形態では、第2アミン成分のアミノ基の一部分を、任意に1種以上の有機酸で滴定し、ポリマー組成物中の塩基性アミノ基の量を低下させることによってpHを下げる  
ことができる。例えば、第2アミン成分がポリエチレンイミンを含む場合、ポリエチレンイミン中の5~50当量%のアミノ基を、任意に1種以上の有機酸で滴定してよい。有用な有機酸としては、例えばカルボン酸及び特にアルカン酸(オクタン酸及び/又はイソステアリン酸等)が挙げられる。

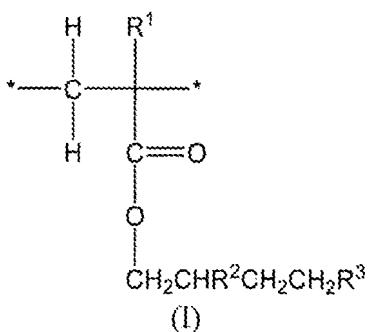
## 【0049】

ある実施形態では、第2アミン成分は、求核基を含有するポリマーBであり得る。ある実施形態では、例えば、国際公開第2011/119363(A1)号(Clappeら)に記載されたもの等の、低T<sub>g</sub>モノマーを使用してポリマーBを調製し、流動性を付与することができる。特に有用なモノマーとしては、本明細書で更に議論するように、式(I)のモノマー単位を形成するものが挙げられる。

## 【0050】

ポリマーBは、とりわけ、少なくとも80重量%の、式(I):

## 【化1】



[式中、各R<sup>1</sup>は独立して水素又はメチルであり、各R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、独立して4~14個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキルである。]の複数の第1モノマー単位を含む。ある実施形態では、ポリマーBは、ポリマーBの総重量に基づいて、少なくとも80重量%、少なくとも90%又は少なくとも95重量%の、式(I)の複数の第1モノマー単位を含む。ある実施形態では、ポリマーBは、ポリマーBの総重量に基づいて、最大で99.9重量%、最大で99.5重量%又は最大で99重量%の、式(I)の複数の第1モノマー単位を含む。ある実施形態では、ポリマーBは、ポリマーBの総重量に基づいて、80~99.9重量%の範囲の、90~99.5重量%の範囲の、又は95~99重量%の範囲の、式(I)の複数の第1モノマー単位を含む。

## 【0051】

式(I)のモノマー単位は、分岐状アルキル(メタ)アクリレートである。多様な分岐状アルキル(メタ)アクリレートが、式(I)のモノマー単位に使用され得る。有用な分岐状アルキル(メタ)アクリレートとしては、2-アルキルアルカノールの(メタ)アクリレートが挙げられる。特に有用な分岐状アルキル(メタ)アクリレートとしては、例え

10

20

30

40

50

ば、国際公開第 2011/119363 (A1) 号 (Clapperら) に記載されている 12~32 個の炭素原子を有するゲルベアルコールの (メタ) アクリル酸エステルが挙げられる。

#### 【0052】

ポリマー B は、とりわけ、一級アミノ基を有する複数のモノマー単位を更に含む。一級アミノ基を有するモノマー単位は、ポリマー B に求核基をもたらす。ある実施形態では、ポリマー B の、一級アミノ基を有する複数のモノマー単位は、少なくとも 3 個のモノマー単位を含む。

#### 【0053】

一級アミノ基を有する多様なモノマー単位が、ポリマー B に組み込まれ得る。いくつかの実施形態では、ポリマー B は、ポリマー B の総重量に基づいて、少なくとも 0.5 重量 % の、一級アミノ基を有するモノマー単位を含む。いくつかの実施形態では、ポリマー B は、ポリマー B の総重量に基づいて、最大で 5 重量 %、最大で 4 重量 %、最大で 3 重量 %、最大で 2 重量 % 又は最大で 1 重量 % の、一級アミノ基を有するモノマー単位を含む。いくつかの実施形態では、ポリマー B は、ポリマー B の総重量に基づいて、0.5~5 重量 %、0.5~4 重量 %、0.5~3 重量 %、0.5~2 重量 % 又は 0.5~1 重量 % の範囲の、一級アミノ基を有するモノマー単位を含む。

#### 【0054】

特に有用な一級アミノ基を有するモノマー単位としては、例えば、アミン又はポリアミンと、無水マレイン酸モノマー単位（すなわち、無水マレイン酸から形成されたモノマー単位）又はビニルジメチルアズラクトンモノマー単位（すなわち、ビニルジメチルアズラクトンから形成されたモノマー単位）との反応生成物が挙げられる。

#### 【0055】

多様なアミン及び / 又はポリアミンが、無水マレイン酸又はビニルジメチルアズラクトンモノマー単位と反応することができる。ある実施形態では、室温で液体であるアミンを、無水マレイン酸の、又はビニルジメチルアズラクトンのモノマー単位と反応させるべく選択する。ある実施形態では、C2 以上のアミンを、無水マレイン酸の、又はビニルジメチルアズラクトンのモノマー単位と反応させるべく選択する。

#### 【0056】

いくつかの実施形態では、アミンとしては、任意に複素原子を含み得る、1種以上の、C2~C48 又はより高級な、直鎖状又は環式アミン（例えば、ジアミン又はトリアミン）を挙げることができる。ある実施形態では、アミンとしては、1種以上の短鎖（例えば、C2~C16）アミン、1種以上の長鎖（例えば、C17~C48 又はより高級な）アミン、又は短鎖（例えば、C2~C16）及び長鎖（例えば、C17~C48 又はより高級な）アミンの混合物を挙げができる。ある実施形態では、短鎖アミン（例えば、ジアミン又はトリアミン）は、結晶性及び水素結合能をポリマー組成物に付与するハードセグメントとして機能することができる。ある実施形態では、長鎖アミン（例えば、ジアミン又はトリアミン）は、増大した強靭性、増大した可撓性及び増大した疎水性をポリマー材料に付与することができる。

#### 【0057】

有用なアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサンジアミン、ピペラジン、ポリエーテルアミン（例えば、JEFFAMINE E RFD-270 の商標名にて Huntsman (The Woodlands, TX) から入手可能なものの等のポリエーテルジアミン）、ダイマージアミン（例えば、PRI AMINE の商標名にて、Croda Inc. (Edison, NJ) から入手可能なものの等）、3(4), 8(9)-ビス-（アミノメチル）-トリシクロ-[5,2,1,0]2,6]デカン（例えば、TCDジアミンの商標名にて Oxaea (Dallas, TX) から入手可能）及びこれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、大過剰のアミン（例えば、無水マレイン酸の、又はビニルジメチルアズラクトンのモノマー単位に基づいて 10 当量のアミン）を、一級アミノ基を有するモノマー単位の調製において使用し

10

20

30

40

50

てもよい。

**【0058】**

いくつかの実施形態では、一級アミノ基を有するモノマー単位を、ブロックされた、及び／又は保護されたアミノ基を有するモノマーを重合させ、モノマーが重合した後に、ブロック基又は保護基を除去することにより調製することができる。例えば、イミン、オキシム、カルバメート及びtert-ブチルオキシカルボニル(BOC)基又はこれらの組み合わせを使用して、例えば、アミノ基を有するメタクリレートモノマーの求核性アミノ基をブロック及び／又は保護する(例えば(2-BOC-アミノ)エチルメタクリレート)ことができる。

**【0059】**

ポリマーBは、任意に、とりわけ複数個の(メタ)アクリロイル基を含むモノマー単位を更に含み得る。(メタ)アクリロイル基は、式が $H_2C=CR-(CO)-$ であり、式中、Rは水素又はアルキルである。多くの実施形態では、(メタ)アクリロイル基は、式 $H_2C=CR-(CO)-O-$ の、(メタ)アクリロイルオキシ基である。複数個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー単位をポリマーBに組み込むことで、直鎖状ポリマーと同様の官能性を有するが、分岐を増加させたポリマーを提供できる。いくつかの実施形態では、分岐の増加は凝集力の増加をもたらし得る。複数個の(メタ)アクリロイル基を有する多様なモノマー単位が、ポリマーBに組み込まれ得る。いくつかの実施形態では、複数個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー単位は、3個又は4個の(メタ)アクリロイル基を有する。複数個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー単位を形成するために使用することができる特に有用なモノマーとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及び1,1,1-トリメチロールプロパントリメタクリレートが挙げられる。複数個の(メタ)アクリロイル基を含むモノマー単位であって、ポリマーBに組み込まれたものの量を、要望とおりに制御し、凝集力と流動性とのバランスを実現することが可能である。いくつかの実施形態では、ポリマーBは、ポリマーBの総重量に基づいて最大で2重量%の、複数個の(メタ)アクリロイル基を含むモノマー単位を含む。ある実施形態では、ポリマーBは、実質的に分岐を有さない(例えば、分岐が0%)ことがあり得る。ある実施形態では、ポリマーBは、最大で2%の分岐、最大で1%の分岐又は最大で0.5%の分岐を有し得る。

**【0060】**

ポリマーBの分子量の変化は、得られたポリマー材料の特性に影響を与える。固形分100%で流動性を実現する、ある例示的配合では、低分子量を有するポリマーBを選択してよい。固有粘度(IV)は、ポリマーBの分子量の尺度として一般的に使用される。ポリマーBとして有用な材料は、広範にわたり変動する多分散指数(PDI)を有することができるが、ある実施形態では、多分散指数(PDI)は、1の近傍(1~3の範囲、1~2.5の範囲、1~2の範囲、1~1.5の範囲又は1~1.2の範囲等)であり得る。

**【0061】**

ある実施形態では、ポリマーBは、少なくとも12,000ダルトン又は少なくとも18,000ダルトンの重量平均分子量( $M_w$ )を有する。ある実施形態では、ポリマーBは、最大で100,000ダルトン又は最大で65,000ダルトンの重量平均分子量( $M_w$ )を有する。ある実施形態では、ポリマーBは、12,000ダルトン~100,000ダルトンの範囲の、又は18,000ダルトン~65,000ダルトンの範囲の重量平均分子量( $M_w$ )を有する。ポリマーBの分子量は、本明細書で更に議論するように、重合反応の温度、フリーラジカル開始剤の濃度、連鎖移動剤の添加及び／又は溶媒の濃度によって制御され得る。

**【0062】**

ある実施形態では、ポリマーBは室温及び／又は体温(例えば、37℃)において、流動性であり得る。ポリマーBは、固定された形状でない場合、室温で、及び／又は体温で流動することができる。いくつかの実施形態では、ポリマーBは室温及び／又は

10

20

30

40

50

体温において、粘弹性流体であり得る。

**【0063】**

いくつかの実施形態では、ポリマーBは疎水性又は親水性の特性を有し得る。ある実施形態では、例えば、ポリマー組成物を局所皮膚接着剤として使用する場合、ポリマーBが疎水性を有し、血液等の水性体液の、ポリマー材料による吸収の制限を助長することが、有利となり得る。

**【0064】**

ポリマーBは、(メタ)アクリレートモノマー等のモノマーの、フリーラジカル重合により調製することができる。該調製によって、列挙したモノマー単位を有するポリマーが形成される。ポリマーBを調製するために使用される重合性組成物は、上述の様々なモノマー単位を形成するために使用されるモノマーに加えて、典型的には、モノマーの重合を開始させるフリーラジカル開始剤を含む。フリーラジカル開始剤は、光開始剤又は熱開始剤であることができる。フリーラジカル開始剤の量は、多くの場合、使用されるモノマーの総重量に基づいて0.05~5重量%の範囲である。

10

**【0065】**

好適な熱開始剤としては、2,2-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)であるVAZ067、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)であるVAZ064、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)であるVAZ052、及び1,1-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)であるVAZ088、を含むE.I.DuPont de Nemours Co.(Wilmington, DE, USA)からVAZ0という商標で市販されているもの等の様々なアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイベンゾエート、ジクミルパーオキサイド及びAtofina Chemicals, Inc.(Philadelphia, PA)からLUPEROXという商標名で市販されているパーオキサイド(例えば、2,5-ビス(tert-ブチルパーオキサイ)-2,5-ジメチルヘキサンであるLUPEROX101及び2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシンであるLUPEROX130)等の様々なパーオキサイド、tert-アミルハイドロパーオキサイド及びtert-ブチルハイドロパーオキサイド等の様々なハイドロパーオキサイド並びにこれらの混合物が挙げられる。

20

**【0066】**

いくつかの実施形態では、光開始剤が使用され得る。いくつかの例示的な光開始剤は、ベンゾインエーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル又はベンゾインイソプロピルエーテル)又は置換ベンゾインエーテル(例えば、アニソインメチルエーテル)である。他の例示的な光開始剤は、2,2-ジエトキシアセトフェノン又は2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(BASF Corp.(Florham Park, NJ, USA)から商標名IRGACURE 651で市販されているもの又はSartomer(Exton, PA, USA)から商標名ESACURE KB-1で市販されているもの)等の置換アセトフェノンである。更に別の例示的な光開始剤は、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン等の置換-ケトール、2-ナフタレンスルホニルクロライド等の芳香族スルホニルクロライド、及び、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム等の光活性オキシムである。他の好適な光開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IRGACURE 184という商標名で市販されている)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスфинオキシド(IRGACURE 819という商標名で市販されている)、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスфин酸エチルエステル(IRGACURE TPO-Lという商標名で市販されている)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(IRGACURE 2959という商標名で市販されている)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン(IRGACURE 369という商標名で市販されて

30

40

50

いる)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン( I R G A C U R E 9 0 7 という商標名で市販されている)、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(Ciba Specialty Chemicals Corp.(Tarrytown, NY, USA)からDAROCUR 1173という商標名で市販されている)が挙げられる。

#### 【0067】

重合性組成物は、任意に、生じた(メタ)アクリレートコポリマーの分子量を制御するために、連鎖移動剤を更に含有してもよい。有用な連鎖移動剤の例としては、四臭化炭素、アルコール(例えば、エタノール及びイソプロパノール)、メルカプタン又はチオール(例えば、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、エタンチオール、イソオクチルチオグリコレート、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-エチルヘキシルメルカプトプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート)及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。使用される場合、重合性混合物は、モノマーの総重量に基づいて1重量%以下の連鎖移動剤を含んでもよい。量は、0.5重量%以下、0.3重量%以下、0.2重量%以下、又は0.1重量%以下であってよく、多くの場合、少なくとも0.005重量%、少なくとも0.01重量%、少なくとも0.05重量%又は少なくとも0.1重量%に等しい。例えば、重合性組成物は、モノマーの総重量に基づいて0.005~0.5重量%、0.01~0.5重量%、0.05~0.2重量%、0.01~0.2重量%、又は0.01~0.1重量%の連鎖移動剤を含有してよい。

10

20

#### 【0068】

重合性組成物は、例えば、抗酸化剤及び/又は安定剤等の他の成分、例えばヒドロキノンモノメチルエーテル(p-メトキシフェノール、MeHQ)及びBASF Corp.(Florham Park, NJ, USA)からIRGANOX 1010(テトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)メタン)という商標名で入手可能なものを更に含むことができる。抗酸化剤及び/又は安定剤を使用して、生じた(メタ)アクリレートコポリマーの温度安定性を高めることができる。使用される場合、抗酸化剤及び/又は安定剤は、典型的には、重合性組成物中のモノマーの総重量に基づいて、0.01重量%(重量パーセント)~1.0重量%の範囲で使用される。

30

#### 【0069】

重合性組成物の重合を、有機溶媒の存在下で、又は有機溶媒なしで起こすことができる。重合性組成物中に有機溶媒が含まれる場合、その量は、多くの場合、重合性組成物及び重合組成物に望ましい粘度を付与するように選択される。好適な有機溶媒の例としては、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアセテート、エチルアセテート、トルエン、キシレン及びエチレングリコールアルキルエーテルが挙げられるがこれらに限定されない。これらの溶媒を、単独で又は混合物として合わせて使用することができる。いくつかの実施形態では、有機溶媒は、重合性組成物及び有機溶媒の総重量に基づいて70重量%以下の量で存在する。いくつかの実施形態では、有機溶媒は、重合性組成物及び有機溶媒の総重量に基づいて60重量%以上の量で存在する。使用される場合、任意の有機溶媒は、典型的には、重合反応の完了時に、又はコーティング中に除去される。いくつかの実施形態では、有機溶媒がほとんど存在しない、又は全く存在しない状態で重合が起こる。すなわち、重合性組成物は、有機溶媒を含まない、又は最小限の量の有機溶媒のみを含有する。

40

#### 【0070】

ポリマーBは、米国特許第5,637,646号(Ellis)及び同第5,986,011号(Ellisら)にて開示されている断熱条件下での熱バルク重合を含む任意の従来の重合法(例えば、溶液重合又は乳化重合等)により調製することができる。その他のポリマーBの調製方法としては、米国特許4,619,979号及び同第4,843,

50

134号(Kotnourら)に記載の連続フリーラジカル重合法並びに米国特許第5,804,610号(Hamerら)に記載のポリマー製パッケージ内の重合が挙げられる。

#### 【0071】

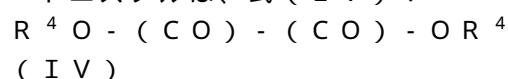
ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、少なくとも10当量%又は少なくとも20当量%は、第2アミン成分を含む。ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、最大で80当量%又は最大で50当量%は、第2アミン成分を含む。ある実施形態では、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の1級アミンの総含有量のうち、10~80当量%の範囲又は20~50当量%の範囲は、第2アミン成分を含む。

10

#### 【0072】

##### オキサレートエステル

本明細書にて開示するポリマー組成物は、とりわけ、シュウ酸エステル(例えば、オキサレートエステル)及び/又はオキサレートエステルの反応生成物を含む。例示的オキサレートエステルは、式(IV):



[式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の化合物である。

#### 【0073】

20

いくつかの実施形態では、各R<sup>4</sup>は独立してハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はアルコキシカルボニルで置換されたアラルキルである。いくつかの実施形態では、各R<sup>4</sup>は独立してハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はアルコキシカルボニルで置換されたアリールである。ある実施形態では、各R<sup>4</sup>は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル又はフェニルである。

#### 【0074】

いくつかの実施形態では、オキサレートエステル(例えば、ジエチルオキサレート)の使用は、本明細書にて開示するポリマー組成物での使用に、特に有利であり得る。例えば、ジエチルオキサレートは反応性成分であるが、希釈剤としてもまた機能し、成分材料の流動性を改善することができる。

30

#### 【0075】

##### 2成分形の反応性組成物

いくつかの実施形態では、ポリマー材料は、2成分形配合物として調製される。第1成分は、本明細書に記載の式(IV)の化合物及び少なくとも2個の式: -NR<sup>5</sup>- (CO) - (CO) - OR<sup>4</sup> [式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールであり、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の基を有するオキサルアミド含有化合物を含み得る。なお、オキサルアミド含有化合物は、シロキサンセグメントを含まない。第2成分としては、本明細書に記載の第2アミン成分を挙げることができる。

40

#### 【0076】

少なくとも2個の式: -NR<sup>5</sup>- (CO) - (CO) - OR<sup>4</sup> [式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールであり、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の基を有するオキサルアミド含有化合物を、例えば、本明細書に記載の式(IV)の化合物とアミン含有化合物とを反応させることによって、都合よく調製することができる。ある実施形態では、少なくとも2個の、式: -NR<sup>5</sup>- (CO) - (CO) - OR<sup>4</sup> の基を有するオキサルアミド含有化合物を、本明細書に記載の式(IV)の化合物と、本明細書に記載の少なくとも2個の、かつ最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有す

50

る、第1アミン成分と、又はその一部分とを反応させることによって調製する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載の式(IV)の化合物を、ダイマージアミン等の長鎖アミンと反応させる。ある実施形態では、アミンの同等量である場合と比較して、本明細書に記載の式(IV)の化合物の、当量に基づいた過剰量が、ジアミンと反応する。そして、オキサレートエステルで末端保護されたジアミンが調製される。ある実施形態では、ジアミンの同等量である場合と比較して、10倍以上超過、8倍超過、6倍超過、5倍超過、4倍超過、3倍超過、2倍超過、1倍超過又は0.5倍超過の本明細書に記載の式(IV)の化合物が、ジアミンと反応する。

## 【0077】

いくつかの実施形態では、2成分形反応性組成物の第1成分、第2成分、又は第1及び第2成分の両方は任意に、トリアミン成分(例えば、トリス(2-アミノエチル)アミン(TRIS)及び/又はジエチレントリアミン)、テトラアミン成分(例えば、トリエチレンテトラミン)又はその他のポリアミン成分等の、追加のアミン成分を含むことができる。ある実施形態では、追加のアミン成分を、2成分形反応性組成物の第2成分に加えることができる。トリアミン成分、テトラアミン成分及び/又はポリアミン成分の添加により、ポリマー材料中の架橋レベルの増大をもたらすことができる。

## 【0078】

いくつかの実施形態では、2成分形反応性組成物の第1成分、第2成分、又は第1及び第2成分の両方は任意に、界面活性剤(例えば、ノニオン性界面活性剤)及び/又は相溶化剤(例えば、ポリエチレングリコール)等の1種以上の成分を含むことができる。多様な界面活性剤及び/又は相溶化剤が使用可能である。

## 【0079】

例示的界面活性剤及び/又は相溶化剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。すなわち、ポリエチレングリコール200、ポリエチレングリコール400、PRIPOL 2033(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能なダイマージオール、グリセリルモノイソステアレート、トリブチルシートレート、ポリエチレングリコールジカプリレート/カブレート(ESTOL 1526の商標名にてCroda Inc.(Edison, NJ)から入手可能)、オクチルドデカノール(EUTANOL Gの商標名にてBASF(Florham Park, NJ)から入手可能)、SPAN 80(TCI America(Portland, OR))の商標名にて入手可能なノニオン性界面活性剤、BRIJ-L4-LQ-AP(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能な界面活性剤、メトキシポリエチレングリコール(CARBOWAX 750の商標名にてDow(Midland, MI)から入手可能)、トリエチルシートレート、ジブチルセバケート、イソプロピルイソステアレート、グリセロールトリカプリレート/カブレート、PRIPURE 3759(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能な生体模倣皮膚脂質、ABILQUAT 3272(Goldschmidt Chemical Corp.(Hopewell, VA))の商標名にて入手可能な毛髪ケア用コンディショニング剤、ラウリルビロリドン、グリセレス-7トリメチルエーテル(COSCAP G-7MCの商標名にて、Phoenix Chemical, Inc.(Somerville, NJ)から入手可能)、ナトリウムテトラブロピレンベンゼンスルホネート(RHODACAL DS-10(Solvay, (Houston, TX))の商標名にて入手可能)、GLUCOPON及びPLANTACARE(BASF(Florham Park, NJ))の商標名にて入手可能なアルキルポリグルコサイド、PRIPLAST 3190(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能な半結晶性ポリエステルポリオール、ソルビタンイソステアレート(SPAN 120LQ(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能)、PRIPLAST 3190(Croda Inc.(Edison, NJ))の商標名にて入手可能な非晶質ポリエステルポリオール、コレステロール及びNIKKOL TL-40(日光ケミカルズ(日本、東京))の商標名にて入手可能なポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルが挙

10

20

30

40

50

げられる。

#### 【0080】

ある実施形態では、界面活性剤及び／又は相溶化剤は、ポリマー材料のその他の成分と、混和性又はほぼ混和性（例えば、実施例の表21に列挙されている）である。界面活性剤及び／又は相溶化剤を使用し、例えば、成分の相溶性又は混和性を改善すること及び／又は2成分形反応性組成物の1成分又は両成分の粘度及び／又は体積を調節することが可能である。

#### 【0081】

ある実施形態では、200～2,000ダルトンの重量平均分子量( $M_w$ )を有するポリエチレングリコールを、相溶化剤として使用する。

10

#### 【0082】

2成分形反応性組成物の第1成分及び第2成分の反応によって、架橋鎖中に式：-NR<sup>5</sup>- (CO)- (CO)-NR<sup>5</sup>- [式中、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]のオキサルアミド結合を有する、架橋ポリオキサルアミドをもたらすことができる。いくつかの実施形態では、各R<sup>5</sup>は独立して、H、アルキル又はアルキレンである。いくつかの実施形態では、各R<sup>5</sup>は独立してハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はアルコキシカルボニルで置換されたアラルキルである。いくつかの実施形態では、各R<sup>5</sup>は独立してハロ、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ又はアルコキシカルボニルで置換されたアリールである。

20

#### 【0083】

##### 接着剤組成物

本明細書にて開示するポリマー材料を含む接着剤組成物は、多様な基材（例えば、木材、纖維ガラス、プラスチック（例えば、ポリビニリデンクロライド(PVC)）及び／又は金属（例えば、ステンレス鋼）の基材を含む）への接着に有用であり得る。ある実施形態では、接着剤組成物を皮膚への接着に（例えば、局所皮膚接着剤）使用可能である。

#### 【0084】

本明細書にて開示するポリマー材料の組成を所望に応じて変化させ、特定の用途に対して有用な特性を得ることができる。このように、有用な流動性、加工性及び粘着性は、接着剤組成物の特定の用途に依存する。例えば、低流動性及び長期の加工時間（例えば、分又は時間）は、木材、纖維ガラス、プラスチック及び／又は金属基材への接着に、特にこれらを硬化の際、共に固定可能である場合は、有用であり得る。別の例では、良好な流動性（例えば、湿った基材への）及び比較的短い加工性（workability）（例えば、室温で10～90秒）が皮膚への接着に有用であり得る。

30

#### 【0085】

更に、本明細書にて開示するポリマー材料の組成を要望とおりに変化させ、ポリマー組成物の反応後に、例えば、凝集力、引張強度、可撓性及び粘着性等の有用な特性を得ることができる。

#### 【0086】

例えば、ポリマー材料の、硬化中の及び硬化済特性は、とりわけ、求核性アミン成分の求電子性オキサレート基に対する量及び比に依存するものとなる。

40

#### 【0087】

別の例では、ポリマー材料の、硬化中の及び硬化済特性は、とりわけ第1アミン成分の第2アミン成分に対する量及び比に依存するものとなる。

#### 【0088】

更に、例えば、任意のアミン成分（例えば、第1アミン成分及び第2アミン成分とは異なる）を、ポリマー組成物に、典型的には、2成分形反応性組成物の第2成分に添加することによって、追加の求核性アミノ基を、ポリマー材料に加えることができる。

#### 【0089】

ある実施形態では、ポリマー組成物中の、求核性一級アミノ基の求電子性オキサレート

50

基に対するモル比は、およそ 1 : 1 に選択される。

**【 0 0 9 0 】**

ある実施形態では、ポリマー組成物中の、求核性一級アミノ基の求電子性オキサレート基に対するモル比は、成分が反応し、ポリマー組成物を形成した後も求電子性オキサレート基が残存し、残存している求電子性オキサレート基が、例えばヒトの皮膚に存在する求核基と反応可能となるように、1 : 1 未満となるよう選択される。

**【 0 0 9 1 】**

その他のある実施形態では、ポリマー組成物中の、求核性一級アミノ基の求電子性オキサレート基に対するモル比は、成分が反応し、ポリマー組成物を形成した後も求核性アミノ基が残存し、残存している求核基が、例えば接着に使用する基材上に存在する求電子基と反応可能となるように、1 : 1 を上回るように選択される。10

**【 0 0 9 2 】**

ある実施形態では、求核性アミノ基中の、一級アミンの二級アミンに対する比を制御し、例えば、選択された温度での反応速度を変更することができる。いくつかの実施形態では、一級アミンの二級アミンに対する比がより高いことにより、より速い硬化速度がもたらされ得る。

**【 0 0 9 3 】**

ある実施形態では、脂肪族アミン又は芳香族アミンを求核性アミノ基に選択し、例えば、選択された温度での反応速度を変更することができる。いくつかの実施形態では、脂肪族アミンの選択は、より低温（例えば、室温）での迅速な硬化速度をもたらすことができる。いくつかの実施形態では、芳香族アミンの選択は、より低温（例えば、室温）では低速な硬化速度をもたらすが、より高温（例えば、65 ~ 100 又はそれより高温）では有用な硬化速度をもたらすことができる。20

**【 0 0 9 4 】**

ある実施形態では、脂肪族アミン及び芳香族アミンの組み合わせを求核性アミノ基に選択し、例えば、様々な選択された温度での反応速度を変更することができる。いくつかの実施形態では、脂肪族アミン及び芳香族アミンの組み合わせを使用して、脂肪族アミンは、より低温（例えば、室温）での迅速な硬化速度をもたらすことができ、芳香族アミンは、より高温（例えば 65 ~ 100 ）での更なる硬化をもたらすことができる。いくつかの実施形態では、脂肪族アミンの芳香族アミンに対する比を選択して、様々な温度での硬化速度及び硬化度を変更することができる。いくつかの実施形態では、より低温でのいくらかの硬化度は接着剤を固化させるのに有用であり、改善された接着及び / 又は強度特性を発現するには、より高温での更なる硬化が有用であり得る。30

**【 0 0 9 5 】**

ある実施形態では、ブロックされた、及び / 又は保護されたアミンを求核性アミノ基に選択して、例えば、選択された温度での反応速度を変更する、及び / 又は基材に適用する前の早すぎる反応を防ぐことができる。いくつかの実施形態では、ブロックされた、及び / 又は保護されたアミンの選択は、より低温（例えば、室温）では低速な硬化速度をもたらすが、より高温（例えば、65 ~ 100 ）では有用な硬化速度をもたらすことができる。多様なブロックされた、及び / 又は保護されたアミンを求核性アミノ基に使用可能である。いくつかの実施形態では、感湿性ブロック基により、適用前の反応を防ぎ得るが、湿気が基材上に存在することにより、アミンの脱ブロック化及び迅速な硬化が可能となる。例えば、イミン、オキシム、カルバメート及び tert - プチルオキシカルボニル（BOC）基又はこれらの組み合わせを使用して、求核性アミノ基をブロック及び / 又は保護することができる。40

**【 0 0 9 6 】**

ある実施形態では、ブロックされていないアミン、並びにブロックされた、及び / 又は保護されたアミンの組み合わせを求核性アミノ基に選択し、例えば、様々な選択された温度での反応速度を変更することができる。いくつかの実施形態では、ブロックされていないアミン、並びにブロックされた、及び / 又は保護されたアミンの組み合わせを使用する50

と、ロックされていないアミンが、より低温（例えば、室温）での迅速な硬化速度をもたらすことができ、ロックされた、及び／又は保護されたアミンは、より高温（例えば65～100）での更なる硬化をもたらすことができる。いくつかの実施形態では、ロックされてないアミンの、ロックされた、及び／又は保護されたアミンに対する比を選択して、様々な温度での硬化速度及び硬化度を変更することができる。いくつかの実施形態では、より低温でのいくらかの硬化度は接着剤を固化させるのに有用であり、改善された接着性を発現するには、より高温での更なる硬化が有用であり得る。

#### 【0097】

本明細書にて開示するポリマー材料の様々な成分の特定の量及び分子量は、反応性及び反応済組成物の所望のバランスの特性に依存し、当業者は本明細書にて開示する実施例に鑑み容易に選択することができる。10

#### 【0098】

ある実施形態では、本明細書にて開示するポリマー材料を、例えば、皮膚接着剤又は組織接着剤に使用することができる。縫合糸及び局所皮膚接着剤は、両方とも、単独で又は組み合わせてのいずれかで創傷の縫合に使用されてきた。局所皮膚接着剤は、主として縫合糸と共に組織シーラントとして、及び／又は小型の創傷の縫合に使用されてきた。ある実施形態では、本明細書にて開示するポリマー材料は、有利には、例えば、生体適合性、短い硬化時間、高い引張強度及び可撓性の1つ又は複数を含む、局所皮膚接着剤に有用な特性を有する。

#### 【0099】

更なる材料を接着剤組成物に要望とおりに加え、機械的安定性、皮膚接着性、治癒速度及び酸素透過性等の望ましい特性を得ることができる。例示的な追加材料は、当技術分野において既知であり、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、フィラー、染料、抗酸化剤、粘着付与剤、溶媒、希釈剤、粘度調整剤、抗微生物剤(antimicrobial agent)（例えば、抗菌剤(antibacterial agent)）及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。20

#### 【0100】

本明細書にて開示するポリマー材料は、例えば、本明細書に記載の2成分形反応性組成物を準備することと、第1成分及び第2成分を、第1成分及び第2成分が反応し、ポリマー材料を形成するのに有効な条件下にて組み合わせることと、によって反応し得る。いくつかの実施形態では、第1成分及び第2成分を、室温で組み合わせる。いくつかの実施形態では、第1成分及び第2成分を、室温～100、室温～65又は室温～60の温度範囲にて組み合わせる。いくつかの実施形態では、第1成分及び第2成分を周囲条件下（例えば、窒素バージを使用せず、空气中）で組み合わせる。いくつかの実施形態では、第1成分及び第2成分を体温（例えば、37）にて組み合わせる。30

#### 【0101】

いくつかの実施形態では、2成分形反応性組成物の第1成分及び第2成分を、混合及び／若しくは供給する方法並びに／又は手動混合、機械的混合デバイス、自動混合デバイス、静止型混合デバイス、押出混合デバイス若しくはこれらの組み合わせ等の当該技術分野において既知のデバイスを使用して組み合わせる。例えば、2成分形反応性組成物の第1成分は、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスの第1チャンバ（例えば、2重の外筒を有する注射器の第1外筒）内に存在してよく、第2成分は、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスの第2チャンバ（例えば、2重の外筒を有する注射器の第2外筒）内に存在してよい。40

#### 【0102】

更に、別の態様では、本開示は、本明細書に記載の2成分形反応性組成物を含有する複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスであって、第1成分が、そのデバイスの第1チャンバ内に存在し、第2成分が、そのデバイスの第2チャンバ内に存在する、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスを提供する。ある実施形態では、複数のチャンバを有する混合及び／又は供給デバイスは、本明細書に記載の2成分形反応性組50

成物を含有する、2重の外筒を有する注射器である。第1成分は2重の外筒を有する注射器の第1外筒内に存在し、第2成分は2重の外筒を有する注射器の第2外筒内に存在する。2重の外筒を有する注射器は、任意に静止型混合デバイスを含むか、又はこれに接続されていてよく、注射器から送り出す際に、各外筒の内容物を混合する。

#### 【0103】

##### 本開示の例示的実施形態

架橋した、熱硬化性のポリマー材料並びに該ポリマー材料の製造及び使用方法を提供可能な様々な実施形態を開示する。

#### 【0104】

実施形態1Aは、以下のものを含む成分の反応生成物を含む、ポリマー材料である。すなわち、成分は、a)少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有する第1アミン成分(ただし、第1アミン成分はシリコーンジアミンではない)と、b)(i)3個を上回る一級アミノ基、又は(ii)少なくとも3個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する第2アミン成分であって、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である、第2アミン成分と、c)式(IV):



(IV)

[式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の化合物と、を含む。なお、ポリマー材料は、式: -NR<sup>5</sup>- (CO) - (CO) - NR<sup>5</sup>- [式中、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]のオキサルアミド結合を架橋鎖中に有する、架橋ポリオキサルアミドであり、第1アミン成分の一級及び/又は二級アミン並びに第2アミン成分の一級アミンの総量の、オキサレートエステルに対する当量重量比は、0.8~1.2の範囲にある。

#### 【0105】

実施形態2Aは、各R<sup>5</sup>が独立して、H、アルキル又はアルキレンである、実施形態1Aに記載のポリマー材料である。

#### 【0106】

実施形態3Aは、各R<sup>4</sup>が、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル又はフェニルである、実施形態1A又は2Aに記載のポリマー材料である。

#### 【0107】

実施形態4Aは、第1アミン成分が1種以上のC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>8又はより高級なアミンを含む、実施形態1A~3Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

#### 【0108】

実施形態5Aは、第1アミン成分が1種以上のC<sub>2</sub>~C<sub>1</sub>6アミンを含む、実施形態1A~4Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

#### 【0109】

実施形態6Aは、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の、総アミン含有量の30当量%以下が、1種以上のC<sub>2</sub>~C<sub>1</sub>6アミンを含む、実施形態5Aに記載のポリマー材料である。

#### 【0110】

実施形態7Aは、1種以上のC<sub>2</sub>~C<sub>1</sub>6アミンが、ジアミン又はトリアミンである、実施形態5A又は6Aに記載のポリマー材料である。

#### 【0111】

実施形態8Aは、1種以上のC<sub>2</sub>~C<sub>1</sub>6アミンが、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、メチレンビスシク

10

20

30

40

50

ロヘキシリアミン、m - 及び p - キシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ピペラジン、イソホロンジアミン、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン、N , N - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、3 , 3 , 3 - ジアミノジプロピルエーテル、1 , 13 - ジアミノ - 4 , 7 , 10 - トリオキサトリデカン、オクタヒドロ - 4 , 7 - メタノ - 1 H - インデンジメチルアミン、4 , 4 - オキシビス(アミノメチル)ベンゼン、2 - メチルピペラジン、2 , 5 - ジメチルピペラジン、4 , 4 - トリメチレンジピペリジン、ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノエチル)ベンゼン、メチレンジアニリン、フェニレンジアミン、ジアミノナフタレン、トルエンジアミン、3 , 3 - ジアミノ - N - メチルジプロピルアミン、2 , 2 - ジアミノジエチルエーテル、4 , 4 - オキシビス(アミノメチル)ベンゼン、2 , 5 - ビス(アミノメチル)チオフェン、オキシジアニリン、ポリエーテルアミン及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 5 A ~ 7 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0112】

実施形態 9 A は、第 1 アミン成分が 1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンを含む、実施形態 1 A ~ 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0113】

実施形態 10 A は、1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンが、ジアミン又はトリアミンである、実施形態 9 A に記載のポリマー材料である。

## 【0114】

実施形態 11 A は、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の、総アミン含有量の 0 ~ 50 当量% が、1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンを含む、実施形態 9 A 又は 10 A に記載のポリマー材料である。

## 【0115】

実施形態 12 A は、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の、総アミン含有量の 5 ~ 40 当量% の範囲が、1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンを含む、実施形態 9 A ~ 11 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0116】

実施形態 13 A は、1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンが、高度に分岐した C 36 ジアミン混合物を含む、実施形態 9 A 又は 12 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0117】

実施形態 14 A は、第 1 アミン成分が、1 種以上の C 2 ~ C 16 アミン及び 1 種以上の C 17 ~ C 48 又はより高級なアミンを含む、実施形態 1 A ~ 13 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0118】

実施形態 15 A は、第 2 アミン成分が、ポリエチレンイミンを含む、実施形態 1 A ~ 14 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0119】

実施形態 16 A は、ポリエチレンイミンが、600 ~ 1000 , 000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 15 A に記載のポリマー材料である。

## 【0120】

実施形態 17 A は、ポリエチレンイミンが、1 , 200 ~ 100 , 000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 15 A 又は 16 A に記載のポリマー材料である。

## 【0121】

実施形態 18 A は、ポリエチレンイミンが、10 , 000 ~ 70 , 000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 15 A ~ 17 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

## 【0122】

10

20

30

40

50

実施形態 19 A は、ポリエチレンイミン中の 5 ~ 50 当量 % の範囲のアミノ基が、1 種以上の有機酸で滴定された、実施形態 15 A 又は 18 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 3 】**

実施形態 20 A は、1 種以上の有機酸がカルボン酸を含む、実施形態 19 A に記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 4 】**

実施形態 21 A は、カルボン酸がアルカン酸である、実施形態 20 A に記載のポリマー材料である。

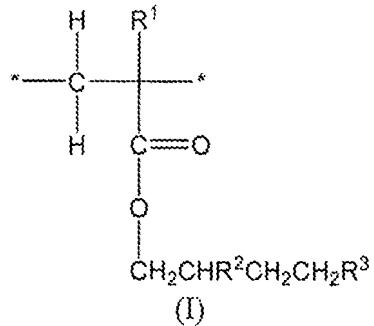
**【 0 1 2 5 】**

実施形態 22 A は、アルカン酸がオクタン酸及び / 又はイソステアリン酸を含む、実施形態 21 A に記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 6 】**

実施形態 23 A は、第 2 アミン成分が、式：( I )

**【 化 2 】**



[ 式中、各 R<sup>1</sup> は独立して水素又はメチルであり、各 R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、独立して 4 ~ 14 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキルである。] の、80 ~ 99.9 重量 % の範囲の複数の第 1 モノマー単位、及び一級アミノ基を有する少なくとも 3 個のモノマー単位を含む、ポリマー B を含む、実施形態 1 A ~ 22 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 7 】**

実施形態 24 A は、ポリマー B が 90 ~ 99.5 重量 % の範囲の、複数の式 ( I ) の第 1 モノマー単位を含む、実施形態 23 A に記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 8 】**

実施形態 25 A は、ポリマー B が 95 ~ 99 重量 % の範囲の、複数の式 ( I ) の第 1 モノマー単位を含む、実施形態 23 A 又は 24 A に記載のポリマー材料である。

**【 0 1 2 9 】**

実施形態 26 A は、ポリマー B が、12,000 ダルトン ~ 100,000 ダルトンの範囲にある重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) を有する、実施形態 23 A ~ 25 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

**【 0 1 3 0 】**

実施形態 27 A は、ポリマー B が、18,000 ダルトン ~ 65,000 ダルトンの範囲にある重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) を有する、実施形態 23 A ~ 26 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

**【 0 1 3 1 】**

実施形態 28 A は、ポリマー B の複数のモノマー単位であって、一級アミノ基を有するモノマー単位が、アミン又はポリアミンと、無水マレイン酸から形成されたモノマー単位又はビニルジメチルアズラクトンから形成されたモノマー単位との反応生成物である、実施形態 23 A ~ 27 A のいずれか 1 つに記載のポリマー材料である。

**【 0 1 3 2 】**

実施形態 29 A は、アミンがジアミン又はトリアミンである、実施形態 28 A に記載の

10

20

30

40

50

ポリマー材料である。

**【0133】**

実施形態30Aは、アミンが、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサンジアミン、ピペラジン、ポリエーテルアミン、ダイマージアミン、3(4), 8(9)-ビス-(アミノメチル)-トリシクロ-[5, 2, 1, 02, 6]デカン又はそれらの組み合わせである、実施形態28A又は29Aに記載のポリマー材料である。

**【0134】**

実施形態31Aは、ポリアミンがポリエーテルアミンである、実施形態28A～30Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0135】**

実施形態32Aは、ポリマーBが室温で流動する、実施形態23A～31Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0136】**

実施形態33Aは、ポリマーBが疎水性である、実施形態23A～32Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0137】**

実施形態34Aは、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の一級アミンの総含有量のうち、10当量%～80当量%の範囲が、第2アミン成分を含む、実施形態1A～33Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0138】**

実施形態35Aは、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の一級アミンの総含有量のうち、20当量%～50当量%の範囲が、第2アミン成分を含む、実施形態1A～34Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0139】**

実施形態36Aは、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、フィラー、染料、抗酸化剤、粘着付与剤、溶媒、希釈剤、粘度調整剤、抗微生物剤(例えば、抗菌剤)及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を更に含む、実施形態1A～35Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0140】**

実施形態37Aは、ポリエチレングリコールが、200～2,000ダルトンの範囲の重量平均分子量( $M_w$ )を有する、実施形態36Aに記載のポリマー材料である。

**【0141】**

実施形態38Aは、第1アミン成分、第2アミン成分又はその両方が、ロックされた、及び/又は保護されたアミノ基を含む、実施形態1A～37Aのいずれか1つに記載のポリマー材料である。

**【0142】**

実施形態1Bは実施形態1A～38Aのいずれか1つに記載のポリマー材料を含む接着剤組成物である。

**【0143】**

実施形態1Cは、以下のものを含む2成分形反応性組成物である。すなわち、組成物は、まずa)オキサルアミド含有化合物及び式(I V)の化合物を含む第1成分を含む。オキサルアミド含有化合物は少なくとも2個の式：-NR<sup>5</sup>- (CO)-(CO)-OR<sup>4</sup>[式中、各R<sup>4</sup>は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールであり、各R<sup>5</sup>は独立してH、アルキル、置換アルキル、アルキレン、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。]の、基を有する。なお、式：-NR<sup>5</sup>- (CO)-(CO)-OR<sup>4</sup>の基は、第1アミン成分と式(I V)の化合物との反応生成物であり、第1アミン成分は、少なくとも2個、最大で3個の一級アミノ基、二級アミノ基又はこれらの混合物を有し、オキサルアミド含有化合物はシロキサンセグメントを含まず、式(I V)の化合物は、



10

20

30

40

50

## ( I V )

[式中、各 R<sup>4</sup> は独立してアルキル、置換アルキル、アラルキル、置換アラルキル、アルケニル、アリール又は置換アリールである。] の式の化合物である。更に組成物は、b) (i) 3 個を上回る一級アミノ基、又は (ii) 少なくとも 3 個の一級アミノ基及び複数個の二級アミノ基を有する第 2 アミン成分であって、炭素骨格を有するポリマー材料、又は複数個の連結された窒素原子を伴う炭素骨格を有するポリマー材料である、第 2 アミン成分を含む、第 2 成分を含む。

## 【 0 1 4 4 】

実施形態 2 C は、各 R<sup>5</sup> が独立して、H、アルキル又はアルキレンである、実施形態 1 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

10

## 【 0 1 4 5 】

実施形態 3 C は、各 R<sup>4</sup> が、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、t - ブチル又はフェニルである、実施形態 1 C 又は 2 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 4 6 】

実施形態 4 C は、第 2 アミン成分が、ポリエチレンイミンを含む、実施形態 1 C ~ 3 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 4 7 】

実施形態 5 C は、ポリエチレンイミンが、600 ~ 100,000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 4 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

20

## 【 0 1 4 8 】

実施形態 6 C は、ポリエチレンイミンが、1,200 ~ 100,000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 4 C 又は 5 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 4 9 】

実施形態 7 C は、ポリエチレンイミンが、10,000 ~ 70,000 ダルトンの範囲の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有する、実施形態 4 C ~ 6 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 5 0 】

実施形態 8 C は、ポリエチレンイミン中の 5 ~ 50 当量 % のアミノ基が、1 種以上の有機酸で滴定された、実施形態 4 C ~ 7 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

30

## 【 0 1 5 1 】

実施形態 9 C は、1 種以上の有機酸がカルボン酸を含む、実施形態 8 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 5 2 】

実施形態 10 C は、カルボン酸がアルカン酸である、実施形態 9 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【 0 1 5 3 】

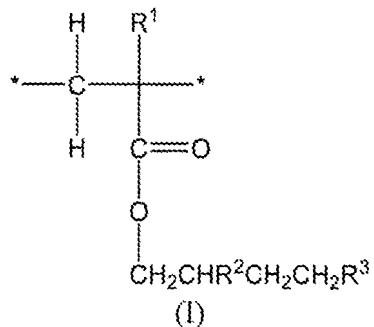
実施形態 11 C は、アルカン酸がオクタン酸及び / 又はイソステアリン酸を含む、実施形態 10 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

40

## 【 0 1 5 4 】

実施形態 12 C は、第 2 アミン成分が、式 (I) :

## 【化3】



10

[式中、各 R<sup>1</sup> は独立して水素又はメチルであり、各 R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、独立して 4 ~ 14 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状のアルキルである。] の、 80 ~ 99.9 重量 % の範囲の複数の第 1 モノマー単位、及び一級アミノ基を有する少なくとも 3 個のモノマー単位を含む、ポリマー B を含む、実施形態 1 C ~ 11 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0155】

実施形態 13 C は、ポリマー B が、 90 ~ 99.5 重量 % の範囲の、複数の式 (I) の第 1 モノマー単位を含む、実施形態 12 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0156】

実施形態 14 C は、ポリマー B が、 95 ~ 99 重量 % の範囲の、複数の式 (I) の第 1 モノマー単位を含む、実施形態 12 C 又は 13 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

20

## 【0157】

実施形態 15 C は、ポリマー B が 12,000 ダルトン ~ 100,000 ダルトンの範囲にある重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) を有する、実施形態 12 C ~ 14 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0158】

実施形態 16 C は、ポリマー B が 18,000 ダルトン ~ 65,000 ダルトンの範囲にある重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) を有する、実施形態 12 C ~ 15 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0159】

30

実施形態 17 C は、ポリマー B の複数のモノマー単位であって、一級アミノ基を有するモノマー単位が、アミン又はポリアミンと、無水マレイン酸から形成されたモノマー単位又はビニルジメチルアズラクトンから形成されたモノマー単位との反応生成物である、実施形態 12 C ~ 16 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0160】

実施形態 18 C は、アミンがジアミン又はトリアミンである、実施形態 17 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0161】

実施形態 19 C は、アミンが、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサンジアミン、ピペラジン、ポリエーテルアミン、ダイマージアミン、3 (4), 8 (9) - ビス - (アミノメチル) - トリシクロ - [5, 2, 1, 02, 6] デカン又はそれらの組み合わせである、実施形態 17 C 又は 18 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

40

## 【0162】

実施形態 20 C は、ポリアミンがポリエーテルアミンである、実施形態 17 C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0163】

実施形態 21 C は、ポリマー B が室温で流動する、実施形態 12 C ~ 20 C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

## 【0164】

50

実施形態 22C は、ポリマー B が疎水性である、実施形態 12C ~ 21C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

**【0165】**

実施形態 23C は、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の一級アミンの総含有量のうち、10当量% ~ 80当量% の範囲が、第2アミン成分を含む、実施形態 1C ~ 22C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

**【0166】**

実施形態 24C は、ポリマー材料を形成する反応生成物用の成分の一級アミンの総含有量のうち、20当量% ~ 50当量% の範囲が、第2アミン成分を含む、実施形態 1C ~ 23C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

10

**【0167】**

実施形態 25C は、ノニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、フィラー、染料、抗酸化剤、粘着付与剤、溶媒、希釈剤、粘度調整剤、抗微生物剤（例えば、抗菌剤）及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を更に含む、実施形態 1C ~ 24C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

**【0168】**

実施形態 26C は、ポリエチレングリコールが、200 ~ 2,000 ダルトンの範囲の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する、実施形態 25C に記載の 2 成分形反応性組成物である。

20

**【0169】**

実施形態 27C は、第1成分が複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスの第1チャンバ内に存在し、第2成分が複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスの第2チャンバ内に存在する、実施形態 1C ~ 26C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

**【0170】**

実施形態 28C は、第1アミン成分、第2アミン成分又はその両方が、ロックされた、及び / 又は保護されたアミノ基を含む、実施形態 1C ~ 27C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物である。

**【0171】**

実施形態 1D は、実施形態 1C ~ 27C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物を含有する複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスであって、第1成分が複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスの第1チャンバ内に存在し、第2成分が複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスの第2チャンバ内に存在する、複数のチャンバを有する混合及び / 又は供給デバイスである。

30

**【0172】**

実施形態 1E は、実施形態 1C ~ 27C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物を含有する 2 重の外筒を有する注射器であって、第1成分がその注射器の第1外筒内に存在し、第2成分がその注射器の第2外筒内に存在する、2 重の外筒を有する注射器である。

**【0173】**

40

実施形態 1F は、以下を含むポリマー材料の調製方法である。すなわち、方法は、実施形態 1C ~ 27C のいずれか 1 つに記載の 2 成分形反応性組成物を準備することと、第1成分及び第2成分を、第1成分及び第2成分が反応しポリマー材料を形成するのに有効な条件下にて組み合わせることと、を含む。

**【0174】**

実施形態 2F は、第1成分及び第2成分が反応し、ポリマー材料を形成するのに有効な条件が、室温又は体温を含む、実施形態 1F に記載の方法である。

**【0175】**

実施形態 3F は、第1成分及び第2成分を組み合わせることが、第1成分及び第2成分を混合することを含む、実施形態 1F 又は 2F に記載の方法である。

50

## 【0176】

実施形態1Gは、実施形態1F～3Fのいずれか1つに記載の方法によって調製可能な、ポリマー材料である。

## 【0177】

実施形態1Hは、実施形態1F～3Fのいずれか1つに記載の方法によって調製された、ポリマー材料である。

## 【0178】

本開示の目的及び利点を、以下の非限定的な実施例によって更に例証するが、これらの実施例で述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を過度に限定するものとして解釈されるべきではない。

10

## 【実施例】

## 【0179】

## 【表1】

表1：材料の一覧

構成要素の略称	化学的説明	化学物質の供給元	当量重量
C18Acr	C18アクリレート材料*	下記のように調製*	
DEO	ジエチルオキサレート	Alfa Aesar(Ward Hill, MA)	73
PEI	ポリエチレンイミン	Polysciences Inc. (Warminster, PA)	43(全アミン), 172(一级アミン)
PRIAMINE 1075	C36 ダイマージアミン	Croda(Edison, NJ)	270
HD	1,6-ヘキサンジアミン	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI	58
TRIS	トリス(2-アミノエチル)アミン	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI	48.7
T-403	Jeffamineポリオキシプロピレン トリアミン	Huntsman(The Woodlands, TX)	152
IPDA	イソホロンジアミン、Epicure3300	Momentive(Columbus, OH)	85
TCD	オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H- インデンジメチルアミン	Oxea Corporation(Dallas, TX)	97
XTA-801	1,4-ジメチルシクロヘキシレンアミン	Huntsman(The Woodlands, TX)	114
MXDA	メターキシリレンジアミン	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI	68
TTD	4,7,10-トリオキサトリデカニー 1,13-ジアミン	BASF(Florham Park, NJ)	110
RFD-270	脂環式ポリエーテルジアミン	Huntsman(The Woodlands, TX)	135
EDR-176	エチレングリコールビスプロピルアミン	Huntsman(The Woodlands, TX)	88
ED	エチレンジアミン	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI	30
VDM	ビニルジメチルアズラクトン	3M(St. Paul, MN)	—
VAZO 67	2,2'-アゾビス (2-メチルブタンニトリル)	DuPont(Wilmington, DE)	—
IOTG	イソオクチルチオグリコレート	Evans Chemetics LP (Teaneck, NJ)	—

20

\* C18アクリレート材料を、概して、米国特許第8,137,807号の方法1に従い、ISO FOL 18 T (Sasolから入手可能)を出発物質のアルコールとして使用して合成した。得られたC18アクリレート材料は、ガスクロマトグラフィにより決定された、およそ16%のC16、47%のC18及び32%のC20の分布を有した。

## 【0180】

40

## 比較例

## 比較例1

ポリエチレンイミン1200(1.2g)をアルミニウムパン内に量り取った。ジエチルオキサレート(DEO、0.072g、d=1.076g/mL、67μL)をマイクロピペットで添加した。木製の攪拌スティックを使用して、混合物を速く攪拌した。30秒内に、混合物は部分的にゲル化した。数分間混合を続けた。その後、混合物を静置させた。数時間後、混合物は、粘着性で流動性の、ゼラチン状の塊のままであった。混合物を週末にかけて静置した後も、変化はほとんど観察されなかった。1.2gのPEIは、総アミン(アミン当量=43)の28ミリ当量(その7ミリ当量は一级アミンであり、14ミリ当量は二级アミンである)に対応する一方、DEOの1ミリ当量のみが添加されたた

50

め、これはさほど驚くべきことではない。

**【0181】**

比較例2

ポリエチレンイミン1200(1.2g、一級アミン7ミリ当量、一級と二級アミンとで21ミリ当量)を各種の量のDEOと、比較例1に記載したように混合した。結果を表2に示す。

**【表2】**

表2. 比較例2の結果

DEO(ミリ当量)			
5	10	15	20
軟らかい、粘着性、 非流動性ゲル	軟らかい、粘着性、 非流動性ゲル	硬め、非粘着性ゲル、 さほど強固ではない	硬い、強靭なゲル、 さほど強固ではない

**【0182】**

比較例3

Jeffamine T-403(当量重量は152、4.236g、28ミリ当量)を各種の量のDEOと、比較例2に記載したように混合した。反応は、相当ゆっくりであるように見られた。数日静置した後に観察された結果を表3に示す。

**【表3】**

表3. 比較例3の結果

DEO(ミリ当量)						
1	5	10	15	20	30	40
粘稠 液体	粘稠 液体	ゲル化 (gelation)の いくつかの 兆候	より多くの ゲル化 (gelation)の 兆候	架橋した、 粘着性ゲルを 単一の固体片として パンから取り 外すことができた	ゲル化の いくつかの 兆候があつたが、 再び 流動性となつた	ゲル化の いくつかの 兆候があつたが、 再び 流動性となつた

**【0183】**

比較例4

PEI1200及びJeffamine T-403の72:28(重量/重量)混合物を調製し、一級アミンの当量重量がおよそ73の混合物を得た。このアミン混合物(1.2g)を各種の量のDEOと、比較例2に記載したように混合した。全成分(AII)は、ゲル化時間が30秒未満と、相当迅速に反応した。結果を表4に示す。比較例4を、PEI600を使用して繰り返し、類似の結果を得た。

**【表4】**

表4. 比較例4の結果

DEO(g)					
0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	2.4
軟らかい、 ゴム状 ゲル	ゴム状 ゲル、 やや強靭	硬め、強靭、 可撓性ゲル、 強固ではない	硬め、強靭、 可撓性ゲル、 強固ではない	硬め、強靭、 可撓性ゲル、 強固ではない	軟らかめ、 可撓性ゲル、 いくらか未硬化の 液体が残る

**【0184】**

比較例5

2重の外筒を有する注射器の第1外筒に、比較例4からのアミン混合物(1.2g)を、第2外筒にDEO(0.6g)とエタノール(0.6g)を装填した。混合用チップ及びプランジャを注射器に取り付け、注射器の内容物をアルミニウムパン内に押し出した。内容物はよく混合され、パン内の混合物は早く架橋したように見えた。エタノールを蒸発させた後、相当可撓性のあるフィルムが形成された。しかしながら、フィルムはあまり強固ではなく、曲げによって、容易に裂け、又は破断した。

**【0185】**

比較例6

10

20

30

40

50

Jeffamine T-403 (1.52 g) 及びDEO (0.99 g) を小型のバイアル瓶中で混合した。穏やかな発熱が生じた。<sup>1</sup>H-NMR分析は、オキサレート末端保護されたJeffamine及び未反応のDEOの混合物であることを示した。本混合物を、2重の外筒を有する注射器の第1外筒内に装填した。等体積のPEI1200を第2外筒内に装填した。混合用チップ及びプランジャーを注射器に取り付け、注射器の内容物をアルミニウムパン内に押し出した。押し出された混合物は迅速に架橋し(約10秒)、透明の、可撓性ゲルを形成した。しかし、あまり強固ではなかった。

#### 【0186】

フィルム形成能及び硬化組成物の特性の評価の基本手順

反応性成分の各々のメタノール溶液を、1ミリ当量/mLの溶液の濃度で調製した。PEI成分について、1mLの溶液あたり1ミリ当量の一級アミンを含有するよう、溶液を調製した。 10

#### 【0187】

比較例7

PEI1200のメタノール溶液(5mL、5ミリ当量)を、各種の量のメタノールDEO溶液(各々1、2、3及び5mL)と、15mL遠心管内で混合した。遠心管に蓋をし、ロッキングミキサー(rocking mixer)に配置した。一晩では、ゲル化は生じなかつた。溶液をアルミニウムウェーパン(aluminum weighing pans)内に注ぎ、メタノールを蒸発させた。その後、40のオープン内に4時間置いた。本実験は、DEO/PEI混合物が、よく混合すると、およそ等量となる比で混合した場合に限り、架橋フィルムを形成することを示す。結果を表5に示す。 20

#### 【表5】

表5. 比較例7の結果

DEO溶液(mL)			
1	2	3	5
べたべたした液体	べたべたした、粘稠液体	べたべたした、はるかに粘稠な液体	硬質フィルム

#### 【0188】

実施例

##### 実施例1A～1R

様々な比のエスチル成分：適切な量のメタノール溶液を混合して、アミン成分を調製し、混合物をアルミニウムウェーパン内に注ぎ入れた。溶媒を周囲温度にて少なくとも2日間かけて蒸発させた。得られた架橋フィルムを、下に示す表6において、定性的に1(不良)～5(良好)で評価した。1の評価は、架橋材料が、乾燥直後にひび割れした、又は非常に脆性のいずれかであり、小型の片へと碎けることなしにパンから取り出すことができなかつたことを意味する。3の評価は、フィルムが、1つの片でパンから出す除くことができたが、その片は、屈曲させるか、又は曲げると、容易に砕けたことを意味する。そして、5の評価は、フィルムが相当に強靭であり、パンから取り出した後、砕けることなく、屈曲に耐えることができたことを意味する。一般的に、PRIAMINE含有フィルムは、相当に可撓性があり、これに対して、HD及びTRIS含有フィルムは、より硬く、より脆性であった。PEI1200をPEI10,000で置き換えたことを除いて、実施例1A～1Rを繰り返した。同様のフィルムを得たが、一般的に、PEI1200から生じたものよりも、若干脆性であるように見えた。 30 40

## 【表6】

表6. 実施例1A～1Rの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI 1200	T-403	PRIAMINE 1075	HD	TRIS	定性的評価
1A	4	2	1	1	—	—	5
1B	5	2	1	2	—	—	5
1C	5	2	2	1	—	—	4
1D	5	3	1	1	—	—	4
1E	3	1	1	1	—	—	5
1F	5	1	1	1	—	—	3
1G	4	2	1	—	1	—	5
1H	5	2	1	—	2	—	3
1I	5	2	2	—	1	—	4
1J	5	3	1	—	1	—	5
1K	3	1	1	—	1	—	3
1L	5	1	1	—	1	—	3
1M	4	2	1	—	—	1	3
1N	5	2	1	—	—	2	4
1O	5	2	2	—	—	1	5
1P	5	3	1	—	—	1	5
1Q	3	1	1	—	—	1	3
1R	5	1	1	—	—	1	2

## 【0189】

## 実施例2A～2H

様々な比のエスチル成分：適切な量のDEO、PRIAMINE 1075及びPEI 1200又はPEI 10,000のメタノール溶液を混合して、アミン成分を調製し、混合物をアルミニウムウェーバン内に注ぎ入れた。溶媒を周囲温度にて少なくとも2日間蒸発させた。得られた架橋フィルムを、下に示す表7及び8において、定性的に1（不良）～5（良好）で評価した。

## 【表7】

表7. 実施例2A～2Dの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI 1200	PRIAMINE 1075	評価	注釈
2A	4	2	2	5+	容易に裂ける
2B	3	2	1	5	容易に裂ける
2C	4	3	1	5	容易に裂ける
2D	4	1	1	2	脆性、脆い

## 【表8】

表8. 実施例2E～2Hの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI 10,000	PRIAMINE 1075	評価	注釈
2E	4	2	2	4	革状、容易に裂ける
2F	3	2	1	3	革状
2G	4	3	1	5	革状
2H	4	1	1	1	脆い

## 【0190】

## 実施例3A～3F

3成分の配合物を、表9に列挙した、DEO（4当量）、PEI 1200（3当量）及び短鎖アミン（1当量）のメタノール溶液を混合することによって調製した。実施例1、2に記載したとおりにフィルムを調製し、評価した。DI水をこれらのフィルムに滴下した際、フィルムは大幅に膨潤し、迅速に水を吸収し、それが親水性であることを示した。対照的に、実施例1、2において調製したフィルムであって、PRIAMINEをアミン成分の一部として含有したものは、はるかに疎水性であった。水滴は、玉のままでフィルム表面に落とした際も、吸収されないままであった。

10

20

30

40

## 【表9】

表9. 実施例3A～3Fの結果

実施例	短鎖アミン	評価	注釈
3A	HD	5+	非常に伸縮性がある、わずかに粘着性
3B	TRIS	5	伸縮性がある、可撓性
3C	XTA-801	2	脆性フィルム
3D	MXDA	2	脆性
3E	TTD	2	脆性フィルム
3F	RFD-270	3	可撓性だが、脆性のフィルム

## 【0191】

10

## 実施例4A～4G

実施例4の配合物を、表10に列挙した、DEO(5当量)、PEI1200(2当量)、PRIAMINE1075(2当量)及び短鎖アミン(1当量)のメタノール溶液を混合することによって調製した。実施例1～3に記載のとおりにフィルムを調製し、引張及び伸長率を試験した。

## 【表10】

表10. 実施例4A～4Gの結果

実施例番号	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G
短鎖アミン	XTA-801	MXDA	TTD	RFD-270	HD	TRIS	ED
引張力(Kgf)	0.90	0.89	0.34	0.75	0.91	0.65	1.04
伸び率(%)	92	108	103	97	75	114	204

20

## 【0192】

## 実施例5A～5D

実施例5の配合物を、DEO(5当量)、PEI1200(2当量)、PRIAMINE1075(2当量)及びHD(1当量)のメタノール溶液を混合することによって調製した。いくつかの配合物では、オクタン酸(Sigma-Aldrichから入手可能)を、PEIのメタノール溶液に添加し、総アミン含有量の何%か(5%、10%又は25%)を、プロトン化した。上記のとおりにフィルムを調製し、引張及び伸長率を試験した。

30

## 【表11】

表11. 実施例5A～5Dの結果

実施例番号	5A	5B	5C	5D
%オクタン酸	0	5	10	25
引張力(Kgf)	0.91	0.84	0.72	0.22
伸び率(%)	73	187	167	273

## 【0193】

## 実施例6A～6D

様々な比で、DEO:PEI1200(オクタン酸で25%中和した):PRIAMINE1075:HDのメタノール溶液を混合して、実施例6の配合物を調製した。上記のとおりにフィルムを調製し、引張及び伸長率を試験した。

40

## 【表12】

表12. 実施例6A～6Dの結果(表の体裁を上記とは変えている)

実施例番号	6A	6B	6C	6D
成分の当量数比 DEO:PEI:PRIAMINE:HD	5:2.5:2:0.5	5:2:2:1	5:1.5:2:1.5	5:1:2:2
引張力(Kgf)	0.089	0.22	1.16	1.23
伸び率(%)	807	273	593	127

## 【0194】

50

## 実施例 7 A ~ 7 B H

## 短鎖ジアミンとして ED を使用する実施例

実施例 7 のいくつかの配合物では、ポリエチレングリコール 200 を添加し、様々な成分の相溶性を改善した。表 13 ~ 18 は、DEO、PEI 1200（オクタン酸で、5% 滴定した）、PRIAMINE 1075、ED 及び様々な量の PEG 200 からなる実施例 7 の配合物について得たデータの結果を示す。追加の実施例 7 のサンプルを、未滴定の PEI 1200 及びその 10% 及び 25% をオクタン酸（OA）で滴定した PEI 1200 を使用して、調製した。オクタン酸の滴定量が様々であるこれら追加の実施例 7 のサンプルの結果は、表 13 ~ 18 に示す結果に類似していた。

【表 13】

10

表 13. 実施例 7 A ~ 7 J の結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、 オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力 (グラム重)	伸長率(%)
7A	5	2.5	2	0.5	0	397.9	200
7B	5	2	2	1	0	998.8	151
7C	5	1.5	2	1.5	0	1762.2	141
7D	5	1	2	2	0	フィルムがない	フィルムがない
7E	5	0.5	2	2.5	0	フィルムがない	フィルムがない
7F	5	1	2	1	0	フィルムがない	フィルムがない
7G	5	2	2	0.5	0	1452.8	285
7H	5	0.5	2	1	0	フィルムがない	フィルムがない
7I	4.5	2	2	0.5	0	615.7	175
7J	3.5	0.5	2	1	0	フィルムがない	フィルムがない

【表 14】

20

表 14. 実施例 7 K ~ 7 T の結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、 オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力 (グラム重)	伸長率(%)
7K	5	2.5	2	0.5	0.1	495.6	179
7L	5	2	2	1	0.1	505.7	255
7M	5	1.5	2	1.5	0.1	774.4	73
7N	5	1	2	2	0.1	フィルムがない	フィルムがない
7O	5	0.5	2	2.5	0.1	フィルムがない	フィルムがない
7P	5	1	2	1	0.1	フィルムがない	フィルムがない
7Q	5	2	2	0.5	0.1	1112.7	249
7R	5	0.5	2	1	0.1	フィルムがない	フィルムがない
7S	4.5	2	2	0.5	0.1	498.2	161
7T	3.5	0.5	2	1	0.1	フィルムがない	フィルムがない

30

【表 15】

表 15. 実施例 7 U ~ 7 AD の結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、 オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力 (グラム重)	伸長率(%)
7U	5	2.5	2	0.5	0.25	499.6	159
7V	5	2	2	1	0.25	855.2	133
7W	5	1.5	2	1.5	0.25	1547.9	183
7X	5	1	2	2	0.25	フィルムがない	フィルムがない
7Y	5	0.5	2	2.5	0.25	フィルムがない	フィルムがない
7Z	5	1	2	1	0.25	991.8	5
7AA	5	2	2	0.5	0.25	791.6	160
7AB	5	0.5	2	1	0.25	フィルムがない	フィルムがない
7AC	4.5	2	2	0.5	0.25	551.4	189
7AD	3.5	0.5	2	1	0.25	フィルムがない	フィルムがない

40

## 【表16】

表16. 実施例7AE～7ANの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力(グラム重)	伸長率(%)
7AE	5	2.5	2	0.5	0.5	267.3	184
7AF	5	2	2	1	0.5	628.7	220
7AG	5	1.5	2	1.5	0.5	968.6	45
7AH	5	1	2	2	0.5	フィルムがない	フィルムがない
7AI	5	0.5	2	2.5	0.5	フィルムがない	フィルムがない
7AJ	5	1	2	1	0.5	1200.1	11
7AK	5	2	2	0.5	0.5	872.1	231
7AL	5	0.5	2	1	0.5	フィルムがない	フィルムがない
7AM	4.5	2	2	0.5	0.5	412.1	119
7AN	3.5	0.5	2	1	0.5	フィルムがない	フィルムがない

## 【表17】

表17. 実施例7AO～7AXの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力(グラム重)	伸長率(%)
7AO	5	2.5	2	0.5	1	263.2	132
7AP	5	2	2	1	1	532.5	153
7AQ	5	1.5	2	1.5	1	1176.3	137
7AR	5	1	2	2	1	フィルムがない	フィルムがない
7AS	5	0.5	2	2.5	1	フィルムがない	フィルムがない
7AT	5	1	2	1	1	1278.2	17
7AU	5	2	2	0.5	1	651.2	168
7AV	5	0.5	2	1	1	フィルムがない	フィルムがない
7AW	4.5	2	2	0.5	1	310.2	83
7AX	3.5	0.5	2	1	1	フィルムがない	フィルムがない

## 【表18】

表18. 実施例7AY～7BHの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、オクタン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力(グラム重)	伸長率(%)
7AY	5	2.5	2	0.5	2	208.3	105
7AZ	5	2	2	1	2	367	89
7BA	5	1.5	2	1.5	2	728.9	96
7BB	5	1	2	2	2	フィルムがない	フィルムがない
7BC	5	0.5	2	2.5	2	フィルムがない	フィルムがない
7BD	5	1	2	1	2	フィルムがない	フィルムがない
7BE	5	2	2	0.5	2	500.6	113
7BF	5	0.5	2	1	2	フィルムがない	フィルムがない
7BG	4.5	2	2	0.5	2	204.1	62
7BH	3.5	0.5	2	1	2	フィルムがない	フィルムがない

## 【0195】

表13～18の、いくつかの実施例7の配合物は、形成された「フィルムがない」ことを示す。これは、溶媒が蒸発する際の、迅速な結晶化又は相分離に起因する。しかしながら、これらの配合物のほとんどは、無溶媒材料として配合し、2重の外筒を有する注射器を使用する等、適切な混合装置を使用して供給した際には、依然として接着剤として有用であった。

## 【0196】

追加の、実施例7の配合物をDEO、PEI-1200（オクタン酸を使用して、その0%、5%、10%、25%を滴定した）、PRIAMINE及び以下の短鎖アミン：HD、TRIS、MXDA、TTD、XTA-801、RFD-270、IPDA、EDR-176及びTCDから調製した（表なし）。結果として生じた得られたフィルムは、6%～807%の範囲の伸長率で、27～2283グラム重の範囲の引張強度を示した。

## 【0197】

PRIAMINE 1075をPRIAMINE 1071、PRIAMINE 1073又

10

20

30

40

50

はPRIAMINE 1074で置き換えた、更なる追加の実施例7の配合物（表なし）を調製した。これらの追加の実施例7の配合物の得られたフィルムは、表13～18中のものと類似の引張強度及び伸長率を示した。

#### 【0198】

実施例8A～8D：イソステアリン酸で滴定したPEI

実施例8の配合物を、PEI 1200をオクタン酸ではなくイソステアリン酸で、滴定したことを除いて、実施例7に記載したとおりに調製した。メタノール溶液をキャスト成型（cast）することで得られたフィルムの引張力及び伸長を、先に記載したとおり、評価した。実施例8A～8Dを使用して形成したフィルムは、対応する、オクタン酸を使用した実施例7の配合物よりも、きわめて強靭で、強固であった。このことは、中和する酸の選択によって物理的特性を制御できることを示す。  
10

#### 【表19】

表19. 実施例8A～8Dの結果（各成分は当量数で示す）

実施例	DEO	PEI-1200、イソステアリン酸5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	引張力(グラム重)	伸長率(%)
8A	5	2.5	2	0.5	0.1	897.2	267
8B	5	2	2	1	0.1	1168.5	145
8C	5	2	2	0.5	0.1	1821.6	167
8D	4.5	2	2	0.5	0.1	795	107

#### 【0199】

実施例9A～9E、ポリアミン官能性アクリレートの組み込み  
20

250mLの褐色瓶にC18Acrl(44.1g)、VDM(0.90g)、IOTG(1.125g)及びVazo 67(0.090g)を添加した。エチルアセテートを最終の組成物に加え、30%の固体分を得た。瓶内（The components of the bottle）の成分を、窒素を使用して完全に脱気して、その後密閉した。反応を、LAUNDER-OMEETER内で、65にて24時間実施した。瓶をLAUNDER-OMETERから取り出し、追加量のVazo 67(0.045g)を不活性条件下で添加した。反応を、LAUNDER-OMETER内で、65にて更に24時間継続した。得られた生成物から、エチルアセテートを、ロータリーエバボレータを使用して除去した。得られたポリマー(40g、5.75e<sup>-2</sup>molのVDM)を、ポスト官能化反応に向けて、80mLのTHF中に溶解させた。その後、攪拌した10mLの1,3-プロパンジアミン(42.6g、5.75e<sup>-1</sup>mol)THF溶液に、コポリマーを室温で滴加した。10分後、溶液を減圧下で80まで加熱し、溶媒を除去した。過剰のジアミンを、アセトニトリル中に沈殿させることにより除去した。速く攪拌されている、アセトニトリル(500mL)を含有するビーカーに、ポリマー溶液をゆっくりと加えて、コポリマーの精製を実施した。透明な無色のコポリマーを沈降させ、溶媒をデカントした。コポリマーを減圧下、65で乾燥させて、本手順を更に3回繰り返し、残留している不純物を除去した。  
30

#### 【0200】

調製されたポリアミン官能性アクリレート（およそ0.69g/meqのアミン、3.09g）を、「Prep 9」と称し、トルエン(7.65g)中に溶解し、28.8重量/重量%溶液を調製した。本溶液を使用して、表20に従い、実施例7に記載したように、いくつかのキャスティング溶液(casting solutions)を調製した。フィルムを各実施例9の配合物から注型(cast)した。実施例9の全配合物は、ゴム状の可撓性フィルム材料を作り、その、接着剤としての潜在的有用性を示した。  
40

## 【表20】

表20. 実施例9A～9Eの結果（各成分は当量数で示す）

実施例番号	DEO	PEI1200、25%をオクタン酸で滴定	PRIAMINE 1075	エチレンジアミン	「Prep9」、当量(28.8重量／重量%溶液のグラム)
9A	5	2	2	1	0(0)
9B	5	1.75	2	1	0.25(0.60)
9C	5	1.5	2	1	0.5(1.21)
9D	5	1	2	1	1(2.41)
9E	5	0	2	1	2(4.83)

## 【0201】

## 実施例10：界面活性剤及び相溶化剤のスクリーニング

10

PEI1200(10g)及びPRIAMINE1075(10g)を、ねじ蓋式ガラスバイアルに加え、2相混合物を作製した。添加剤（界面活性剤又は相溶剤、1g）を添加し、混和性を評価した。小型の磁気攪拌子をバイアル瓶に加えた。バイアル瓶に蓋をし、その後混合物をホットプレート上で、攪拌しつつ温め、混和した混合物を得た。混合物をホットプレートから取り出し、数秒間攪拌し(vortexed)、その後周囲温度にて静置した。一晩放置した後（およそ18時間）に、混合物を目視検査し、次の結果を得た。

## 【表21】

表21. 実施例10の結果

結果	添加剤	供給元
完全に混和性	ポリエチレングリコール200	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)
	ポリエチレングリコール400	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)
	PRIPOL 2033 ダイマージオール	Croda(Edison, NJ, USA)
	グリセリルモノイソステアレート、	Lubrizol(Wickliffe, OH, USA)
ほぼ混和性	TBC, NF(トリブチルシトарат)	Morflex Inc.(Greensboro, NC, USA)
	ESTOL1526	Unichema International(Spain)
	EUTANOL G	Cognis(Monheim am Rhein, Germany)
	SPAN 80	TCI America(Portland, OR, USA)
	BRIJ-L4-LQ-AP	Croda(Edison, NJ, USA)
不混和性	CARBOWAX 750	Dow Chemical Co.(Midland MI, USA)
	2-8566アミノ流体	Dow Corning(Midland, MI, USA)
	トリエチルシトарат	Morflex Inc.(Greensboro, NC, USA)
	ジブチルセバケート	Unichema International(Spain)
	イソプロピルイソステアレート	Unichema International(Spain)
	グリセロールトリカブリレート／カブレート	Unichema International(Spain)
	PRIPURE 3759	Unichema International(Spain)
	ABIL QUAT 3272	Evonik-Goldschmidt(Germany)
	ラウリルビロリドン	ISP technologies(Waterford Twp, MI, USA)
	COSCAP G-7MC	Phoenix Chemical Inc.(Somerville, NJ, USA)
40	PEL-SIL AMOD	Ele Corporation(McCook, IL, USA)
	RHODACAL DS-10	Rhodia(La Defense, France)
	GLUCOPAN 225 DK	BASF(Florham Park, NJ, USA)
	GLUCOPAN 215 UP	BASF(Florham Park, NJ, USA)
	GLUCOPAN 425 N	BASF(Florham Park, NJ, USA)
	GLUCOPAN 625 UP	BASF(Florham Park, NJ, USA)
	PLANTACARE 818 UP	BASF(Florham Park, NJ, USA)
	PRIPLAST 3190	Croda(Edison, NJ, USA)
	SPAN 120 LQ(ソルビタンイソステアレート)	Croda(Edison, NJ, USA)
	PRIPLAST 3196	Croda(Edison, NJ, USA)
	コレステロール	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)
	NIKKOL-TL-40	日光ケミカルズ(日本、東京)

## 【0202】

## 実施例11：固形分100%、2成分形接着剤の調製

2成分形接着剤配合物を、混合すると、これらがオキサレートエステル（6当量）、PEI1200（2当量）、PRIAMINE1075（2当量）及び短鎖アミン（1当量）からなるように、調製した。相溶化剤を使用して、2成分を等しい重量とした。

## 【0203】

50

成分A : D E O ( 1 g ) を P R I A M I N E 1 0 7 5 ( 1 . 2 3 g ) と混合した。

**【 0 2 0 4 】**

成分B : P E I 1 2 0 0 ( 0 . 7 9 g ) を T R I S ( 0 . 1 1 g ) 及び P E G 2 0 0 ( 1 . 3 3 g ) と混合した。

**【 0 2 0 5 】**

成分Aを、2重の外筒を有する注射器の第1外筒に、成分Bを第2外筒に装填した。混合用チップ及びプランジャを注射器に取り付け、注射器の内容物をアルミニウムパン内に押し出した。内容物はよく混合され、パン内の混合物は、室温条件で早く架橋したように見え、強靭な非粘着性ゲルで、多くの異なる用途に好適な接着剤をもたらした。

**【 0 2 0 6 】**

P E G 4 0 0 、グリセリルモノイソステアレート又は P r i p o l 2 0 3 3 を、P E G 2 0 0 の代わりに使用することによって、類似の結果を得た。

**【 0 2 0 7 】**

T R I S を、M X D A 、I P D A 、T C D 又は T T D で置き換えると、迅速な架橋が依然として起きたが、最終のゲルはかなり粘着性であった。多量の非反応性添加剤による可能性がある。

**【 0 2 0 8 】**

実施例 1 2 A ~ 1 2 E : 固形分 1 0 0 % 、2成分形接着剤の調製及び剛性基板への適用 2成分形接着剤配合物を、表 2 2 に従い少量の添加剤を使用して、実施例 1 1 と同一の要領で調製した。実施例 1 2 A ~ 1 2 E の、2重の外筒を有する注射器に、成分Aを第1外筒に、成分Bを第2外筒に装填した。混合用チップ及びプランジャを注射器に取り付けた。混合した接着剤を様々な基材の試験用パネルに適用し、米国特許第 8 , 7 2 9 , 1 9 7 ( K r o p p , 3 M ) に記載されている重なり剪断接着力試験方法に従い、重なり剪断接着力を評価した。剪断強度 ( 1 b f / i n <sup>2</sup> ) を表 2 3 にて報告する。

**【 表 2 2 】**

表 2 2 . 調製例 1 2 A - 1 2 E

実施例番号	成分A		成分B				
	D E O	P R I A M I N E 1 0 7 5	P E I 1 2 0 0 、 5% OA	P E I 1 2 0 0 、 2 5% OA	P R I A M I N E 1 0 7 5	E D	P E G 2 0 0
1 2 A	5.00	4.88	6.88	—	2.52	0.20	0.25
1 2 B	5.00	4.19	5.51	—	3.21	0.20	0.25
1 2 C	5.00	6.85	—	10.82	0.55	0.20	0.25
1 2 D	5.00	5.75	—	8.66	1.63	0.20	0.25
1 2 E	5.00	4.75	—	2.16	4.77	0.40	0.25

**【 表 2 3 】**

表 2 3 . 実施例 1 2 A ~ 1 2 E についての重なり剪断接着力試験結果

実施例番号	基材			
	纖維ガラス	P C / A B S	鋼	ナイロン
1 2 A	220	24	32	46
1 2 B	204	1.4	14	30
1 2 C	—	8	—	102
1 2 D	290	30	94	100
1 2 E	270	42	46	52

**【 0 2 0 9 】**

実施例 1 3 : 2成分形接着剤、皮膚接着剤としての適用

実施例 1 2 C 及び 1 2 D の 2成分形配合物を使用して、豚の背中又は膝の切開部を開じた。接着剤は、良好な接着性及び可撓性を示し、最終的には、皮膚を損傷することなく剥がすことができた。

**【 0 2 1 0 】**

上記の出願において引用された参照文献、特許、又は特許出願はいずれも一貫した方法

10

20

30

40

50

でそれらの全体を参照することにより本明細書に組み込まれる。組み込まれた参照文献の一部分と本出願の一部分との間に不一致又は矛盾がある場合は、前述の説明の情報が優先されるものとする。前述の説明は、特許請求されている開示を当業者が実施することを可能にするために示されており、特許請求の範囲及びその全ての均等物によって規定される本開示の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 8 K 5/20 (2006.01) C 0 8 K 5/20

- (72)発明者 ラズムセン , ジェラルド ケー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 デミルゴス , ドネ  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 クリストイアン , テイラー エム .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 キプケ , キャリー エー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 ビヴェリッジ , ニコル モロゾウイッチ  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 クライン , アンドリュー ピー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 ヘイズ , デイヴィッド エス .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 ディズィオ , ジェームズ ピー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 グリースグラバー , ジョージ ダブリュ .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター
- (72)発明者 アスマス , ロバート エー .  
 アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特表2011-529117 (JP, A)  
 特表2011-529119 (JP, A)  
 特開2015-025133 (JP, A)  
 特表2010-530919 (JP, A)  
 特開平03-160048 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )